

TRABAJO DE FIN DE GRADO

LA CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN DE METANO



JOSÉ ALBERTO VITORES PÉREZ

Tutor

EDUARDO ANTONIO FERNÁNDEZ TARRAZO

Grado en Ingeniería Mecánica

Universidad Carlos III de Madrid

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dedicarles este proyecto a mis sobrinos; Javier y el que está en camino.

Llegar hasta este punto nunca habría sido posible sin la ayuda y el apoyo incondicional de mis hermanas, Leticia y Paloma, las cuales han cuidado de mí desde que era un enano y a las cuales las debo todo lo que soy.

Quiero agradecer también la ayuda de mis magníficos cuñados, que además de cuidarme como si fuese su hermano también, me han ayudado a solventar los problemas informáticos con los que me he ido encontrando en el desarrollo de este proyecto.

No me olvido de mis padres, que siempre han estado acompañándome y permitiéndome alcanzar todo lo que me he propuesto, poniendo total confianza en mí.

Quiero agradecer a mi tutor su total predisposición y empeño en enseñarme desde el primer momento parte de sus amplios conocimientos y experiencia en este campo. Así como poner los medios y todo el tiempo que necesitase para realizar este Trabajo de Fin de Grado.

Por supuesto, jamás me olvidaría de los grupos de amigos, que aunque sean varios, y pequeños, me he podido quedar con las mejores personas de los centros por los que he ido pasando en mi trayectoria: la urbanización, San Alfonso, Juan de la Cierva y UC3M.

A todos, GRACIAS.

Madrid, Junio 2015

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	3
ÍNDICE	4
1 INTRODUCCIÓN	6
2 OBJETIVOS	10
3 ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE COSILAB	11
3.1 Ficheros de los mecanismos	13
4 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO.....	16
4.1 Principios básicos	16
4.2 Cálculo del equilibrio termodinámico.....	17
4.3 Estudio del equilibrio a través de la cinética química	21
4.4 Resultados en el equilibrio de premezclas de metano en aire.....	23
5 AUTOIGNICIÓN	28
5.1 Shock tube.....	32
5.2 Estudios previos de la autoignición del metano	34
5.3 Cálculo matemático del tiempo de autoignición	36
5.4 Resultados obtenidos para autoignición.	40
6 LLAMAS PREMEZCLADAS	50
6.1 Estudios previos de la velocidad laminar del metano	54
6.2 Descripción del modelo matemático	57
6.3 Análisis del mallado	60
6.3.1 Espaciado del mallado	62
6.3.2 Tamaño del dominio.....	66
6.3.3 Determinación del valor exacto de la velocidad laminar para los casos del análisis del mallado.....	68
6.4 Resultados obtenidos para velocidad laminar.....	75
6.5 Tiempos de simulación	83
7 CONCLUSIONES.....	84
8 TRABAJOS FUTUROS	86

9	PRESUPUESTO.....	87
10	BIBLIOGRAFÍA	88
	ANEXO I: Lista de Símbolos.....	93
	ANEXO II: Lista de Gráficas	95
	ANEXO III: Lista de Tablas	97
	ANEXO IV: Lista de Ilustraciones.....	98

1 INTRODUCCIÓN

La combustión es un proceso en el cual tienen lugar una serie de reacciones que producen la oxidación de un compuesto, que en nuestro caso será el metano, por medio de un comburente u oxidante, el O_2 . Este proceso ocurre generalmente con rapidez y desprendiendo gran cantidad de energía en forma de calor y/o trabajo.

A diario, tienen lugar numerosos procesos de combustión con aplicación directa en diferentes ámbitos de la vida: motores y reactores haciendo funcionar coches, aviones, barcos y otros medios de transporte; calderas de gas calentando el agua de los domicilios; centrales térmicas de generación de energía para el consumo mundial; calefacción; iluminación; incineración de residuos; etc.

Pero el análisis y estudio de la combustión en todos estos casos es uno de los problemas más difíciles de realizar. Su complejidad hace muy problemática la modelización de la combustión real debido a los diversos procesos termoquímicos, fluido dinámicos y de transporte de especies y calor con enormes gradientes espaciales en cortos periodos de tiempo que tienen lugar; así como los pequeños órdenes de magnitud de diversos parámetros y propiedades que son esenciales en tal proceso.

Para la simplificación del estudio de este proceso, se dividirá en diferentes problemas más sencillos, de los cuales realizar un análisis individual y simplificado que permita conocer en detalle el proceso de la combustión.

En primer lugar, analizaremos el equilibrio final de una mezcla, donde no debería afectar el proceso de combustión por el cual se alcanza, y por otra parte, el proceso de la combustión en dos problemas canónicos típicos de la teoría de la combustión, y que sirven para caracterizar algunas propiedades fundamentales de la teoría, como son el tiempo de autoignición y la velocidad de propagación de la llama plana laminar:

- La autoignición: analiza el proceso por el que se produce la combustión de la mezcla de forma espontánea en un punto determinado, y que genera un frente de llama que se extenderá por la mezcla.
- La propagación de la llama: analiza el desplazamiento de la llama a través de la premezcla en dirección a los gases inquemados, siempre que se esté en condiciones de flamabilidad.

El metano, CH_4 , es el combustible que analizaremos en este proyecto, que es el hidrocarburo alcano más simple que existe. El metano es un gas incoloro, inodoro, de alto potencial de efecto invernadero. Además, este compuesto es potencialmente peligroso en determinadas atmósferas, como en las minas de carbón, donde es conocido como grisú, y se encuentra contenido en los yacimientos de dicho material, siendo el principal causante de importantes accidentes relacionados con fuertes explosiones durante la extracción de este.

Sus principales fuentes de origen son principalmente yacimientos geológicos, la manipulación de combustibles fósiles en tareas de extracción, la descomposición anaeróbica de restos orgánicos y los procesos de digestión del ganado.

El metano, a su vez, es el principal constituyente del gas natural, que se forma en más de un 70% de este gas, pudiendo llegar en parte de los yacimientos a representar un 90-97%. Los otros gases son comúnmente etano, propano y butano, entre otros. [1]

El gas natural es una importante fuente de energía a nivel mundial, que se emplea como combustible en producción de energía; en turbinas de gas y quemadores, entre sus múltiples usos industriales; y en calderas y cocinas, en su uso doméstico.

Su principal fuente de extracción es de los yacimientos geológicos de gas natural que se encuentran distribuidos principalmente en Europa Oriental y Oriente Medio, aunque también se puede extraer de minas de carbón u otros yacimientos fósiles, pero es un recurso limitado, y sus existencias se estiman en suficientes para mantener el consumo actual 50 años más aproximadamente. [1]

Por todo ello, considero interesante un análisis de la combustión del metano en sus aspectos más relevantes para el caso de las en llamas premezcladas. Para este análisis, es necesario numerosos datos termodinámicos y moleculares de las distintas especies que pueden aparecer, y que forman una extensa colección de datos de difícil estimación que son recogidos por los mecanismos cinéticos.

Un mecanismo cinético es un conjunto de datos numéricos, los cuales explicaremos más adelante, que son estimados por diferentes organismos mediante experimentos y simulaciones, ofreciendo uno su propio mecanismo con diferentes especies, reacciones y valores. Ante esta diversidad, comprobaremos la validez de los siguientes mecanismos mediante nuestras propias simulaciones y comparaciones con resultados experimentales:

- *Grimech 3.0* [2], de 53 especies y 325 reacciones, es desarrollado por el *Gas Research Institute* con la colaboración desde la *University of California at Berkeley*, *Stanford University*.
- *San Diego* [3], consta de 50 especies y 247 reacciones, fue desarrollado en su versión del 4/Octubre/2014 por el grupo “*Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research)*”, en la Universidad de California (San Diego).
- *San Diego C1* [3], basado en el mecanismo anterior, pero lo reduciremos a cinéticas de solo un carbono para evaluar la relevancia de la cinética de más de un carbono (C2, C3, ...), que además tiene como ventaja la reducción de los tiempos de cálculo, quedando así 25 especies y 89 reacciones.
- *Lawrence Livermore National Laboratory* [4], desarrollado por un centro de desarrollo e investigación fundado por la Universidad de California en 1952 y financiado con fondos federales de los Estados Unidos. Su mecanismo se compone de 662 reacciones en las que intervienen 146 especies.
- *Galway AramcoMech 1.3* [5], mecanismo desarrollado por “*Combustion Chemistry Centre*” en NIU Galway (Universidad Nacional de Irlanda), en Galway (Irlanda) y con la colaboración de *Saudi Aramco*, empresa estatal del petróleo y gas de Arabia Saudí. Este mecanismo, es el más amplio analizado en este trabajo, cuenta con 253 especies y 1542 reacciones.

	San Diego C1	San Diego	Grimech	LLNL	Aramcomech
Especies	23	50	53	146	253
Reacciones	89	247	325	662	1542
Año de Publicación	2014	2014	1999	2004	2013

Tabla 1. Resumen de los mecanismos a simular y sus características.

Los mecanismos recogidos en el proyecto y la Tabla 1 son los que hemos considerado más relevantes, pero la cantidad de mecanismos cinéticos existentes es muy grande, como Egolfopoulos et al. [6], recogían en la Ilustración 1:

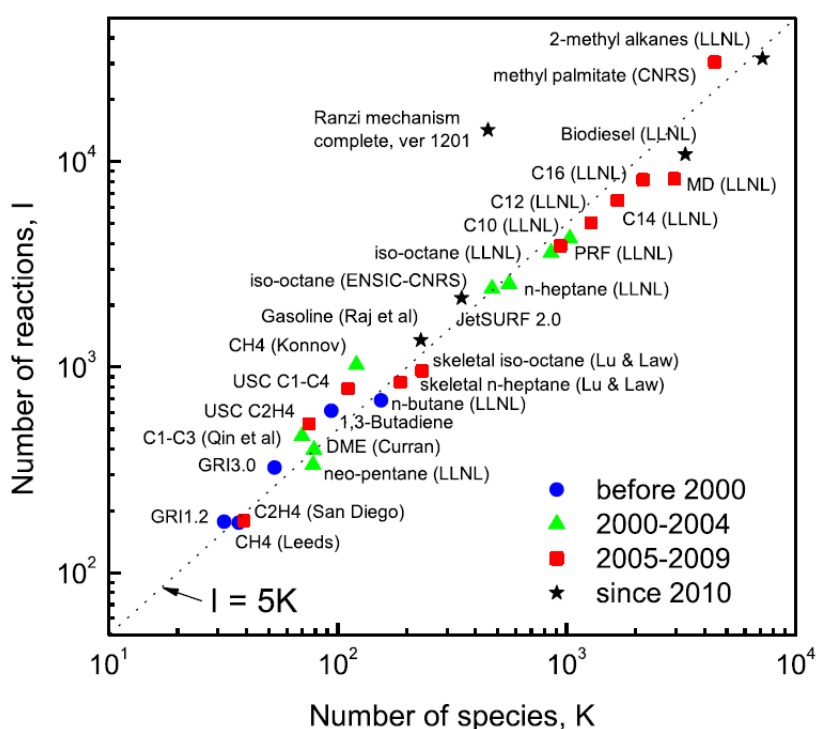


Ilustración 1. Correlación entre el número de reacciones y especies para diferentes mecanismos cinéticos. [6]

En definitiva, este trabajo está orientado a hacia la cinética del metano, a fin de valorar el estado del arte actual de la misma, y su capacidad para su utilización en problemas de interés en ingeniería. En este sentido, el metano ofrece la ventaja de ser el combustible mas estudiado experimentalmente, y por lo tanto se dispone de muchos resultados, que es preciso, no obstante, evaluar y filtrar.

2 OBJETIVOS

Los principales objetivos propuestos para alcanzar durante el desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado serán:

1. Evaluar las cinéticas más utilizadas y las de mayor potencial mencionadas en la introducción en problemas de autoignición y propagación de llamas premezcladas para el caso del metano. En este sentido es importante evaluar precisión, robustez, tiempos de cálculo y gasto computacional.
2. Realizar un primer análisis de la importancia de la cinética de más de un carbono, razón por la que se analiza la versión de San Diego C1, así como, la ventaja que tiene esta cinética acortada en la reducción de los tiempos de cálculo y del gasto computacional.
3. Evaluar la competencia e idoneidad de Cosilab como herramienta de cálculo multipropósito en problemas de combustión. Analizaremos también la capacidad para trabajar con diversos mecanismos de gran tamaño, y la precisión y fiabilidad de los resultados.
4. Realizar una búsqueda, análisis y selección de resultados experimentales relevantes en la literatura científica especializada para comparar y validar los mecanismos cinéticos simulados.
5. Determinar, en la medida de lo posible, valores precisos para propiedades características de los problemas analizados, como por ejemplo; el equilibrio termodinámico, la velocidad laminar de propagación de llama premezclada y los tiempos de autoignición, en función de la riqueza, presión y temperatura de los gases frescos.

3 ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE COSILAB

En este proyecto, Cosilab 3.3.2 será la principal herramienta de desarrollo de las simulaciones en los problemas de combustión que vamos a desarrollar gracias al Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos de la Universidad Carlos III de Madrid, que ha prestado la licencia para su uso en el desarrollo del proyecto.

Uno de los objetivos del proyecto es evaluar la capacidad de Cosilab para proporcionar unos resultados fiables en diferentes problemas de combustión con el uso de varias cinéticas, de gran extensión en algunos casos, obtenidas de diferentes organismos internacionales de gran interés. Algunas características de este programa comercial se detallan a continuación.

COSILAB es el principal programa de la compañía ROTEXO GmbH & Co., compañía fundada en 2003 a partir de varios departamentos de las universidades de Aachen, Princeton, Heidelberg y Cambridge; con la finalidad principal de desarrollo de software especializados en combustión y en flujos de reactivos. [7]

Aunque sus principios se remontan a los primeros años de la década de los 80, cuando el profesor Bernd Rogg desarrolló la base del programa en la Universidad de Cambridge, el Cambridge Universal Laminar Flamelet Computer Code RUN-1DL. Este código de libre distribución fue escrito en Fortran 77 y ya permitía el modelaje y la predicción numérica de flujos reactivos laminares en problemas unidimensionales. [8]

Durante más de 25 años han trabajado en el desarrollo de su principal herramienta, Cosilab. Lanzado en 2004, es una potente herramienta computacional de complejos modelos físico-químicos exclusivos de simulaciones de combustión y de flujos de reactivos en diferentes tipos de problemas. Sus excelentes capacidades para la resolución de problemas de flujos con importante consideración de la química le permiten el diseño de rentables sistemas de alta eficacia y reducción de emisiones contaminantes. [7]

En su nivel más básico, aunque no por ello menos especializado, Cosilab nos permite la simulación de múltiples problemas de reactores químicos idealizados, llamas o geometrías de combustión. Por otra parte, en su uso más experto, se convierte en un laboratorio de simulación de flujos y combustión con capacidad de explorar soluciones industriales mucho antes de la construcción de un prototipo, que conllevaría un mayor coste. [7]

3.1 Ficheros de los mecanismos

Cosilab utiliza tres tipos de ficheros químicos propios de los mecanismos que permiten determinar las propiedades termodinámicas, de cinética química y transporte molecular. Suponen una recopilación de datos en la literatura y normalmente se suministran conjuntamente con lo que se denomina mecanismo cinético, que diferentes organismos ponen a disposición de la comunidad científica y profesional para posibilitar la solución de diferentes problemas del ámbito de la combustión. Estos ficheros son:

- MECANISMO

Este fichero incluye los datos de las reacciones que se ven involucradas en los procesos de combustión, se divide en 3 apartados, apreciables en la Ilustración 2 que especifican:

1. Los elementos que van a formar las diferentes especies.
2. Las especies que intervienen en el mecanismo, y que pueden tener protagonismo en los cálculos. Las especies que no aparecen en este apartado no se considerarán.
3. Las reacciones químicas consideradas que relacionan las diferentes especies. La constante de velocidad de reacción de cada una se determina mediante una ley de tipo Arrhenius, cuya expresión requiere 3 constantes: A [mol, cm³,s], n [/] y E_a [Cal/mol], respectivamente situadas en el fichero:

$$k = A \cdot T^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

```

1  ELEMENTS
2  N AR HE H O C
3  END
4  SPECIES
5  N2 AR HE H O2
6  OH O H2 H2O HO2
7  H2O2 CO CO2 HCO CH3
8  CH4 CH2O T-CH2 S-CH2 C2H4
9  CH3O C2H5 C2H6 CH C2H2
10 C2H4OOH OC2H3OOH C2H3 CH2CHO C2H4O
11 HCCO CH2CO C2H CH2OH CH3OH
12 CH3CHO CH3CO C2H5OH CH2CH2OH CH3CHOH
13 CH3CH2O C3H4 C3H3 C3H5 C3H6
14 C3H8 I-C3H7 N-C3H7 C3H6OOH OC3H5OOH
15 END
16
17 REACTIONS CAL/MOLE
18 H+O2 = OH+O 3.520000E+016 -7.000000E-001 1.706979E+004
19 H2+O = OH+H 5.060000E+004 2.670000E+000 6.290630E+003
20 H2+OH = H2O+H 1.170000E+009 1.300000E+000 3.635280E+003
21 H2O+O = 2OH 7.000000E+005 2.330000E+000 1.454828E+004
22 2H+M = H2+M 1.300000E+018 -1.000000E+000 0.000000E+000
23 AR /5.000000E-001/ HE /5.000000E-001/ H2 /2.500000E+000/ H2O /1.200000E+001/ CO /1.900000E+000/ CO2 /3.800000E+000/
24 H+OH+M = H2O+M 4.000000E+022 -2.000000E+000 0.000000E+000
25 AR /3.800000E-001/ HE /3.800000E-001/ H2 /2.500000E+000/ H2O /1.200000E+001/ CO /1.900000E+000/ CO2 /3.800000E+000/
26 2O+M = O2+M 6.170000E+015 -5.000000E-001 0.000000E+000
27 AR /2.000000E-001/ HE /2.000000E-001/ H2 /2.500000E+000/ H2O /1.200000E+001/ CO /1.900000E+000/ CO2 /3.800000E+000/
28 H+O+M = OH+M 4.710000E+018 -1.000000E+000 0.000000E+000
  
```

Ilustración 2. Ejemplo de fichero del mecanismo en formato Chemkin [3].

- TERMODINÁMICO

El fichero de propiedades termodinámicas recoge una amplia lista de valores de diferentes constantes para cada una de las especies.

Empieza especificando el número de moléculas de cada elemento que componen cada especie, y después especifica los intervalos de temperatura para los cuales se aporta una serie de siete constantes por cada intervalo. Estas constantes se usan para calcular propiedades como el calor específico, la entalpía y la entropía en función de la temperatura a través de polinomios NASA, que veremos a continuación.

En el caso de la Ilustración 3, los intervalos de temperatura son [300 – 1000] Kelvin y [1000 – 5000] Kelvin y los parámetros que permiten evaluar las constantes a_{1i} , a_{2i} , a_{3i} , a_{4i} , a_{5i} , a_{6i} , a_{7i} son:

$$\frac{Cp_i}{R} = a_{1i} + a_{2i}T_i^1 + a_{3i}T_i^2 + a_{4i}T_i^3 + a_{5i}T_i^4$$

$$\frac{H_i}{R T_i} = a_{1i} + \frac{a_{2i}}{2}T_i + \frac{a_{3i}}{3}T_i^2 + \frac{a_{4i}}{4}T_i^3 + \frac{a_{5i}}{5}T_i^4 + \frac{a_{6i}}{T_i}$$

$$\frac{S_i}{R} = a_{1i} \ln T + a_{2i}T_i + \frac{a_{3i}}{2}T_i^2 + \frac{a_{4i}}{3}T_i^3 + \frac{a_{5i}}{4}T_i^4 + a_{7i}$$

SD20120907.therm * X									
1	THERMO								
2		300.000	1000.000	5000.000					
3									
4									
5	N2		N 2		G	300.000	5000.000	1000.000	1
6		2.92664000E+00	1.48797680E-03	-5.68476000E-07		1.00970380E-10	-6.75335100E-15		2
7		-9.22797700E+02	5.98052800E+00	3.29867700E+00		1.40824040E-03	-3.96322200E-06		3
8		5.64151500E-09	-2.44485400E-12	-1.02089990E+03		3.95037200E+00			4
9	AR		AR 1		G	300.000	5000.000	1000.000	1
10		2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00		0.00000000E+00	0.00000000E+00		2
11		-7.45375000E+02	4.36600000E+00	2.50000000E+00		0.00000000E+00	0.00000000E+00		3
12		0.00000000E+00	0.00000000E+00	-7.45375000E+02		4.36600000E+00			4
13	HE		HE 1		G	300.000	5000.000	1000.000	1
14		2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00		0.00000000E+00	0.00000000E+00		2
15		-7.45375000E+02	9.28723974E-01	2.50000000E+00		0.00000000E+00	0.00000000E+00		3
16		0.00000000E+00	0.00000000E+00	-7.45375000E+02		9.28723974E-01			4
17	H		H 1		G	300.000	5000.000	1000.000	1
18		2.50000001E+00	-2.30842973E-11	1.61561948E-14		-4.73515235E-18	4.98197357E-22		2
19		2.54736599E+04	-4.46682914E-01	2.50000000E+00		7.05332819E-13	-1.99591964E-15		3
20		2.30081632E-18	-9.27732332E-22	2.54736599E+04		-4.46682853E-01			4
21	O2		O 2		G	300.000	5000.000	1000.000	1
22		3.28253784E+00	1.48308754E-03	-7.57966669E-07		2.09470555E-10	-2.16717794E-14		2
23		-1.08845772E+03	5.45323129E+00	3.78245636E+00		-2.99673416E-03	9.84730201E-06		3
24		-9.68129509E-09	3.24372837E-12	-1.06394356E+03		3.65767573E+00			4
25	OH		H 10 1		G	300.000	5000.000	1000.000	1
26		2.86472886E+00	1.05650448E-03	-2.59082758E-07		3.05218674E-11	-1.33195876E-15		2
27		3.71885774E+03	5.70164073E+00	4.12530561E+00		-3.22544939E-03	6.52764691E-06		3
28		-5.79853643E-09	2.06237379E-12	3.38153812E+03		-6.90432960E-01			4

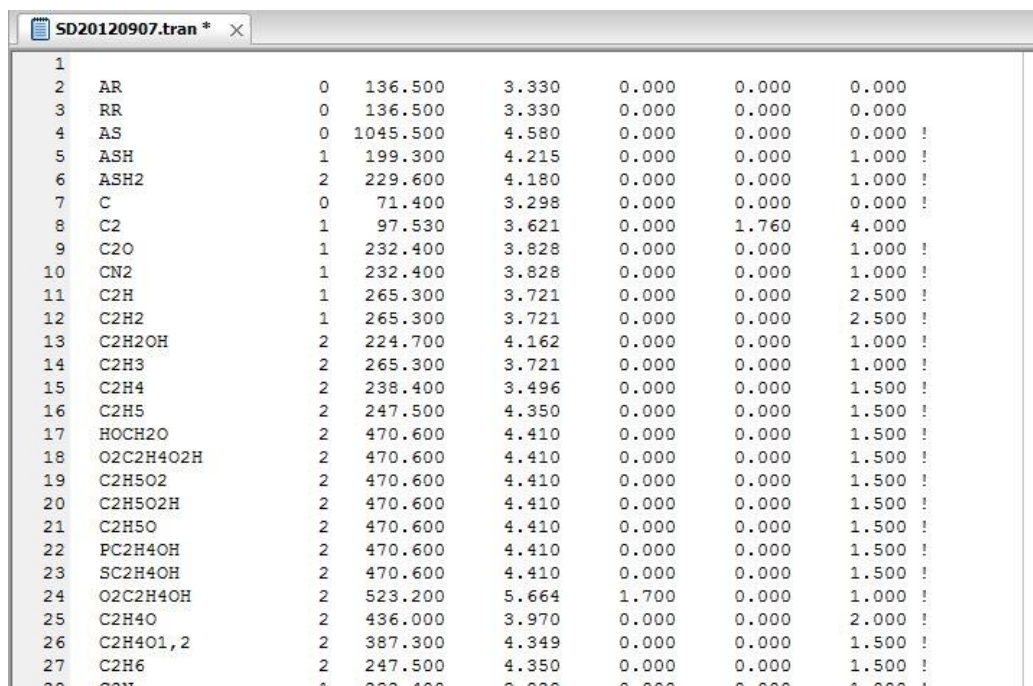
Ilustración 3. Ejemplo del fichero de propiedades termodinámicas de las especies [3].

- TRANSPORTE MOLECULAR

En este fichero, se detallan seis valores para cada especie que interviene en el mecanismo, los cuales definen las siguientes características de las moléculas:

1. La geometría de la molécula: monoatómico, lineal o no lineal. A especificar con los valores 0, 1 o 2, respectivamente.
2. El ratio entre la profundidad del pozo de potencial de Lennard-Jones y la constante de Boltzman, ϵ / k_B , en grados Kelvin
3. El diámetro de colisión de Lennard-Jones, σ , en unidades de Angstrom.
4. El momento dipolar, μ , en Debyes.
5. La polarizabilidad, α , en Angstroms cúbicos.
6. El número de colisión rotacional, Z_{rot} , a 298K.

Su uso es necesario siempre que se necesita evaluar los términos de transporte molecular, como en problemas de propagación de llamas premezcladas que llevaremos a cabo, mientras que no lo necesitaremos para los cálculos de autoignición.



Line	Species	Geometry	ϵ / k_B (K)	σ (Å)	μ (Debye)	α (Å ³)	Z_{rot} (298K)
1							
2	AR	0	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000
3	RR	0	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000
4	AS	0	1045.500	4.580	0.000	0.000	0.000 !
5	ASH	1	199.300	4.215	0.000	0.000	1.000 !
6	ASH2	2	229.600	4.180	0.000	0.000	1.000 !
7	C	0	71.400	3.298	0.000	0.000	0.000 !
8	C2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000
9	C2O	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !
10	CN2	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !
11	C2H	1	265.300	3.721	0.000	0.000	2.500 !
12	C2H2	1	265.300	3.721	0.000	0.000	2.500 !
13	C2H2OH	2	224.700	4.162	0.000	0.000	1.000 !
14	C2H3	2	265.300	3.721	0.000	0.000	1.000 !
15	C2H4	2	238.400	3.496	0.000	0.000	1.500 !
16	C2H5	2	247.500	4.350	0.000	0.000	1.500 !
17	HOCH2O	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500 !
18	O2C2H4O2H	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500 !
19	C2H5O2	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500 !
20	C2H5O2H	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500 !
21	C2H5O	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500 !
22	PC2H4OH	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500 !
23	SC2H4OH	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500 !
24	O2C2H4OH	2	523.200	5.664	1.700	0.000	1.000 !
25	C2H4O	2	436.000	3.970	0.000	0.000	2.000 !
26	C2H4O1,2	2	387.300	4.349	0.000	0.000	1.500 !
27	C2H6	2	247.500	4.350	0.000	0.000	1.500 !
28	C2M	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !

Ilustración 4. Ejemplo del fichero de propiedades de transporte de las especies [3].

4 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

La termodinámica trata a sistemas en equilibrio, esto es, en un estado que ya no se puede variar en el tiempo, para $t \rightarrow \infty$. En primer lugar analizaremos el equilibrio del sistema como estacionario, donde no importa la forma de llegar al equilibrio, sino las condiciones iniciales y finales de éste. Y por el contrario, veremos el desarrollo de los cálculos para cinética química, que analiza el proceso y velocidad hasta el equilibrio.

4.1 Principios básicos

Para caracterizar una mezcla debemos tener unos conceptos claros respecto a la medición de su composición, por ello definimos:

- Fracción Másica, Y_i .

$$Y_i = \frac{m_i}{m_t} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} = [/] \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, n \text{ especies}$$

- Fracción Molar, X_i .

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} = [/] \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, n \text{ especies}$$

Que se relaciona con la fracción másica por medio de:

$$X_i = Y_i \cdot \frac{W}{W_i} = [/]$$

- Riqueza o Dosado relativo, ϕ .

$$\phi = \frac{\frac{m_{\text{CxHy}}}{m_{\text{O}_2}}}{\left(\frac{m_{\text{CxHy}}}{m_{\text{O}_2}}\right)_{\text{esteq}}} = \frac{\frac{n_{\text{CxHy}}}{n_{\text{O}_2}}}{\left(\frac{n_{\text{CxHy}}}{n_{\text{O}_2}}\right)_{\text{esteq}}} = [/]$$

- Concentración molar $[C_i]$.

$$[C_i] = \frac{n_i}{V} = \frac{\rho Y_i}{W_i} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$$

4.2 Cálculo del equilibrio termodinámico

Un sistema está en equilibrio si no existe una tendencia para que ocurra una reacción química neta dentro del sistema. Dicho sistema es químicamente homogéneo si no presenta cambios en el transcurso del tiempo en su composición química. [9]

En el equilibrio químico, se consideran solo los estados inicial y final, es decir, no importan los estados intermedios, ni el tiempo que toman las especies en reaccionar u obtener el estado final al que se llegará tras un tiempo suficientemente largo a partir de un estado inicial; simplemente las situaciones estacionarias que se dan en los reactantes y en los productos. Aunque para alcanzar el equilibrio se dan numerosas reacciones simples, donde se encadenan unas reacciones con otras, ya que los productos de una reacción pasan a ser los reactantes de la siguiente.

La cinética química, por el contrario, describe la evolución temporal de las variables termodinámicas. Es importante en las aplicaciones que el estado final al que se llega corresponda al equilibrio termodinámico, lo que no siempre se comprueba.

En este caso, comenzaremos el estudio calculando las propiedades de la mezcla en el equilibrio.

Para ello partiremos de las siguientes premisas:

1. El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas no varían con el tiempo.
2. El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno.
3. El estado de equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuos cambios en ambos sentidos a la misma velocidad.
4. La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio y es uniforme en todo el sistema.

Un sistema se encuentra en equilibrio para $\Delta G = 0$, para los valores que minimizan la función de Gibbs; donde la energía libre de Gibbs del sistema se expresa como:

$$G = H - T \cdot S$$

Con la entalpía expresada como

$$H = U + pV$$

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S$$

De forma diferencial,

$$dG = dU + dp \cdot V + p \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS$$

Teniendo en cuenta que es un proceso que en este caso se produce a temperatura constante, $dT = 0$

$$dG = dU + dp \cdot V + p \cdot dV - T \cdot dS$$

Donde la energía interna en un sistema simple y compresible de masa fija es:

$$dU = dQ - p \cdot dV$$

$$dG = dQ - p \cdot dV + dp \cdot V + p \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS$$

En un sistema en equilibrio, no puede darse ningún proceso de entropía negativa, por lo que, según la segunda ley de la termodinámica, será reversible y la entropía la expresaremos como:

$$dQ = T dS$$

Reduciendo la función de Gibbs y empleando la ecuación de gases ideales queda:

$$dG = V \cdot dp = \frac{RT}{p} \cdot dp$$

Si convertimos las variables en molares para cada especie

$$\int_{\bar{g}_i^0}^{\bar{g}_i} d\bar{g} = \int_{p_i^0}^{p_i} \frac{\bar{R}T}{p} \cdot dp$$

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right) = g_i^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{p \cdot X_i}{p_i^0}\right)$$

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^0 + \bar{R}T \ln(X_i) + \bar{R}T \ln\left(\frac{p}{p_i^0}\right)$$

En el equilibrio termodinámico, debe darse el equilibrio térmico $dT = 0$, el equilibrio mecánico macroscópico $dp = 0$ y equilibrio en las especies:

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^I \bar{\mu}_i \cdot dn_i = 0$$

Definimos el potencial químico de una especie i , que se corresponde con la función de Gibbs molar:

$$\bar{\mu}_i = \bar{g}_i(T, p_i)$$

$$dG_{T,p} = dG_{mezcla} = \sum_{i=1}^I \bar{\mu}_i \cdot dn_i$$

Empleando la ecuación de Gibbs calculada anteriormente:

$$\bar{\mu}_i = \bar{g}_i(T, p_i) = \bar{g}_i^0 + \bar{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right) = \bar{g}_i^0 + \bar{R}T \ln(X_i) + \bar{R}T \ln\left(\frac{p}{p_i^0}\right)$$

Luego, para cumplir el equilibrio en las especies:

$$0 = \sum_{i=1}^I dn_i \cdot \left[\bar{g}_i^0 + \bar{R}T \ln(X_i) + \bar{R}T \ln\left(\frac{p}{p_i^0}\right) \right]$$

Donde la energía de Gibbs inicial la calculamos como

$$\bar{g}_i^0 = \bar{h}_i^0 - T \cdot \bar{s}_i^0$$

La entalpía, entropía y calor específico molar inicial, Cosilab lo calcula con polinomios NASA de grado 4, donde los coeficientes a_{1i}, a_{2i} , etc, se obtienen del fichero de propiedades termodinámicas, que será el único que se use en estos problemas, donde:

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_i^0 + \int_{T_0}^T \bar{c}_{p_i} \cdot dT \quad \text{y} \quad \bar{s}_i(T) = \bar{s}_i^0 + \int_{T_0}^T \frac{\bar{c}_{p_i} \cdot dT}{T}$$

Para el calor específico a presión constante definido como:

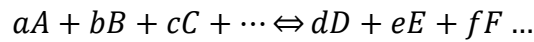
$$\frac{\bar{c}_{p_i}}{\bar{R}} = a_{1i} + a_{2i}T_i^1 + a_{3i}T_i^2 + a_{4i}T_i^3 + a_{5i}T_i^4$$

Las propiedades termodinámicas de las especies se calcularán en Cosilab como:

$$\frac{\bar{h}_i^0}{\bar{R} T_i} = a_{1i} + \frac{a_{2i} T_i^1}{2} + \frac{a_{3i} T_i^2}{3} + \frac{a_{4i} T_i^3}{4} + \frac{a_{5i} T_i^4}{5} + \frac{a_{6i}}{T_i}$$

$$\frac{\bar{s}_i^0}{\bar{R}} = a_{1i} \ln T + a_{2i} T_i + \frac{a_{3i}}{2} T_i^2 + \frac{a_{4i}}{3} T_i^3 + \frac{a_{5i}}{4} T_i^4 + a_{7i}$$

En estas condiciones, podemos plantear el equilibrio termodinámico para un sistema general donde, las letras en minúscula representan los moles (a, b, c, d, e, f...) disponible de su especie, representada por letras en mayúsculas (A, B, C, D, E, F...):



Planteamos el sistema completo a resolver:

$$0 = \sum_{i=1}^I dn_i \cdot \left[\bar{g}_i^0 + \bar{R} T \ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right) \right]$$

$$0 = -a \left[\bar{g}_A^0 + \bar{R} T \ln \left(\frac{p_A}{p_i^0} \right) \right] - b \left[\bar{g}_B^0 + \bar{R} T \ln \left(\frac{p_B}{p_i^0} \right) \right] - c \dots$$

$$+ d \left[\bar{g}_D^0 + \bar{R} T \ln \left(\frac{p_D}{p_i^0} \right) \right] + e \left[\bar{g}_E^0 + \bar{R} T \ln \left(\frac{p_E}{p_i^0} \right) \right] + f \dots$$

$$a \bar{g}_A^0 + b \bar{g}_B^0 - d \bar{g}_D^0 - e \bar{g}_E^0 = -\bar{R} T \left[-a \ln \left(\frac{p_A}{p_i^0} \right) - b \ln \left(\frac{p_B}{p_i^0} \right) \dots + d \ln \left(\frac{p_D}{p_i^0} \right) + e \ln \left(\frac{p_E}{p_i^0} \right) \dots \right]$$

Agrupando los términos, y definiendo la constante de equilibrio K_p

$$\Delta G_{T,p}^0 = -\bar{R} T \ln \left[\frac{\left(\frac{p_D}{p_i^0} \right)^d \cdot \left(\frac{p_E}{p_i^0} \right)^e}{\left(\frac{p_A}{p_i^0} \right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{p_i^0} \right)^b} \right] = -\bar{R} T \ln K_p$$

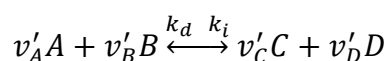
También podemos expresar la constante de equilibrio como

$$K_p = \exp \left(-\frac{\Delta G_{T,p}^0}{\bar{R} T} \right)$$

4.3 Estudio del equilibrio a través de la cinética química

En el caso de analizar el proceso temporal por el cual se llega a unos productos, así como la velocidad de formación de estos hasta la situación de equilibrio, se estudiaría la cinética de una reacción; donde se precisa de un mecanismo que defina las constantes que se exponen a continuación.

Por ejemplo, para una reacción concreta de dos reactivos y dos productos, se dará una tasa de velocidad de reacción, k , en cada uno de los sentidos de la reacción (Directo e Indirecto). Para la reacción ajustada:



Definimos una especie A, B, C o D, con coeficientes estequiométricos v'_A, v'_B, v'_C, v'_D y constantes de equilibrio directo e indirecto k_d y k_i

Los subíndices d y i se usarán para designar el sentido directo e indirecto de la reacción, respectivamente. Mientras que en este apartado, el subíndice j hará referencia a cualquier especie.

Donde podemos expresar la variación de concentración de una especie como la derivada temporal de la concentración molar de una especie (A, B, C o D), que se determina en función de:

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{directo} = v_A r_d = -v'_A \cdot k_d \cdot [A]^{v'_A} [B]^{v'_B}$$

- Y el coeficiente estequiométrico

$$v_A = -v'_A$$

- Con r_d como la tasa o velocidad de reacción en función de la constante de equilibrio, y de las especies j de la zona de los reactivos frescos.

$$r_d = k_d \prod_{j=1}^n [X_j]^{v'_j}$$

La constante de velocidad de equilibrio, una función de tipo Arrhenius, basada en cálculos estadísticos que obtiene del fichero del mecanismo y se expresa como:

$$k_d = A_d \cdot T^{n,d} \exp\left(-\frac{E_{a,d}}{RT}\right)$$

Luego, planteando la tasa de consumición global de la especie A total, deberemos sumar su producción en el sentido inverso también de la reacción

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[A]}{dt}\right) &= \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{directo} - \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{indirecto} \\ &= -v'_A \cdot k_d \cdot [A]^{v'_A} [B]^{v'_B} - \left(-v'_A \cdot k_i \cdot [C]^{v''_C} [D]^{v''_D}\right) \\ &= v_A \cdot \left[k_d \cdot [A]^{v'_A} [B]^{v'_B} - k_i \cdot [C]^{v''_C} [D]^{v''_D}\right] \\ &= v_A (r_d - r_i) = v_A \cdot r \end{aligned}$$

Para

$$k_i = A_i \cdot T^{n,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right)$$

Resultando:

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = v_A \cdot r$$

Donde la velocidad de reacción global es:

$$r = k_d \prod_{i=1}^I [A]^{v'_A} - k_i \prod_{i=1}^I [A]^{v''_A}$$

Cuyas únicas incógnitas son las concentraciones finales $[A], [B], [C], [D]$, si se parte de datos conocidos de temperatura y las constantes de las reacciones que se obtienen de los datos de mecanismo cinético.

4.4 Resultados en el equilibrio de premezclas de metano en aire

En primer lugar, vamos a comparar la temperatura en un sistema en equilibrio, para una mezcla de CH_4 en aire, simulada de las dos formas que hemos visto; por equilibrio termodinámico y por cinética química. En el primer método, no necesitaremos un mecanismo ya que no se evalúa en función del tiempo, mientras que en el segundo método, emplearemos un problema de autoignición, que calcula las diferentes variables para cada instante y precisa de un mecanismo cinético, que será Grimech [2].

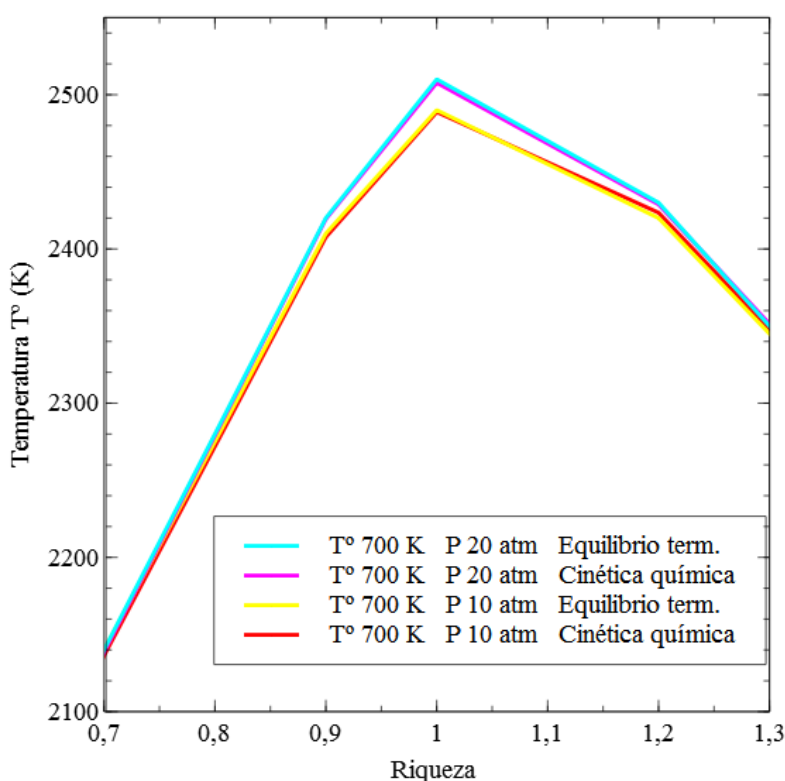
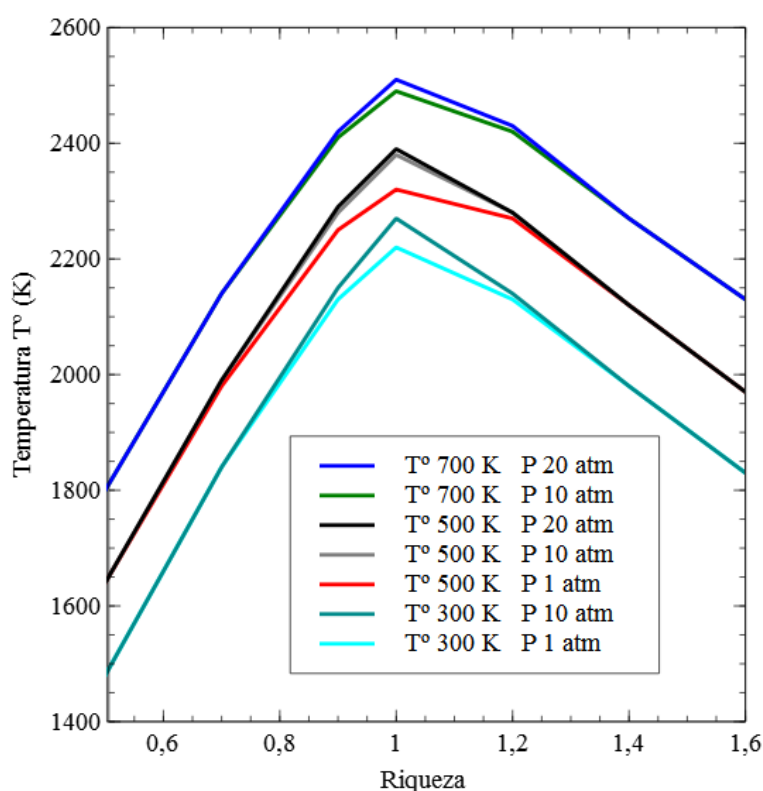


Ilustración 5. Comparativa del equilibrio por equilibrio termodinámico y por cinética química.

En la Ilustración 5, podemos observar que los resultados obtenidos son iguales por ambos métodos de cálculo del equilibrio, ya que los resultados del mecanismo Grimech [2] en problemas de autoignición se solapan con los del equilibrio termodinámico. Aunque solo se han podido obtener resultados a temperaturas altas de $T_0 = 700$ K, a menores temperaturas la velocidad de reacción es tan baja que no se produce autoignición.

A continuación, estudiaremos el equilibrio termodinámico, que no precisa altas temperaturas para la simulación, reflejando las condiciones de equilibrio a partir de una premezcla de metano en aire con diferentes riquezas, que oscilan entre $\phi = [0.5 - 1.6]$.

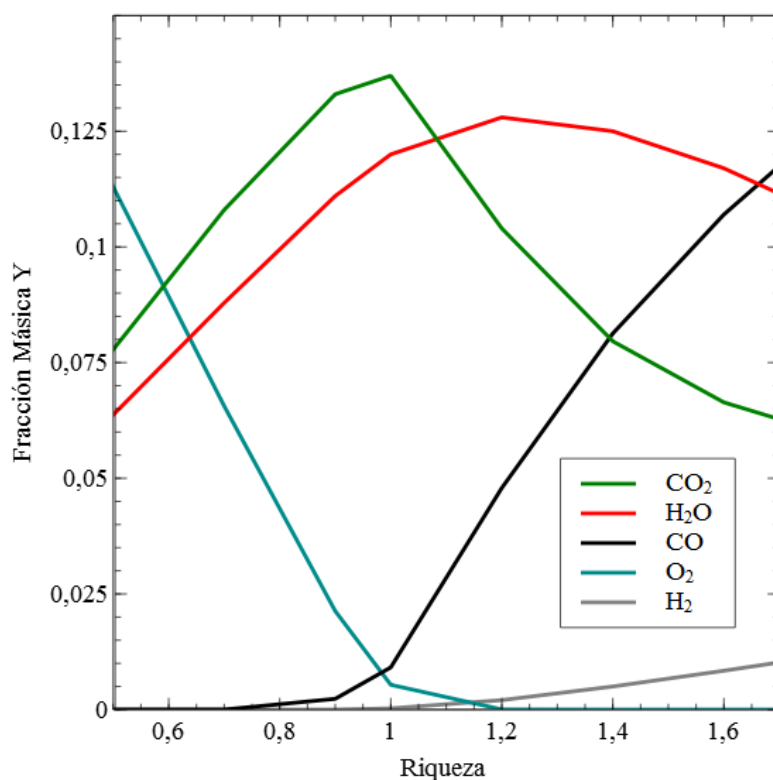
Para empezar los resultados en el equilibrio termodinámico, la Gráfica 1. muestra la temperatura de equilibrio alcanzada partiendo de diferentes temperaturas y presiones iniciales. En ella observamos que las líneas de los resultados se agrupa en función de la temperatura inicial, siendo esta una variable fundamental que hace que la temperatura del equilibrio sea mayor según aumenta la T° inicial, T_0 ; mientras que la presión solo aumenta las colisiones de las moléculas ya que acelera la velocidad de reacción, pero no supone un gran cambio en la temperatura de equilibrio, sobre todo lejos de la riqueza estequiométrica, ya que en esta zona sí que muestra temperaturas de equilibrio ligeramente inferiores al bajar la presión.



Gráfica 1. Temperatura de equilibrio en función de T_0 y p .

En cuanto a los compuestos finales, estas composiciones pueden variar mucho en concentraciones y especies protagonistas en función de la riqueza del combustible, es decir, de cuánto se puede consumir por el oxígeno.

Como protagonista principal, el nitrógeno apenas se consume y sigue ocupando en torno al 79% del volumen, sin grandes cambios, aunque se puedan producir pequeñas concentraciones de óxidos de nitrógeno (N_xO_y).



Gráfica 2. Especies en el equilibrio a diferentes riquezas de metano en aire.

Para los demás componentes, observamos en la Gráfica 2, que en riquezas pobres, $\phi < 1$, según su propia definición, la cantidad de metano es escasa respecto de la mezcla estequiométrica, quedando así un exceso de O_2 que no reacciona con los hidrocarburos y el nitrógeno. Por otra parte, como principales productos de la reacción se produce dióxido de carbono CO_2 y agua H_2O , los cuales aumentan al acercarse a riqueza estequiométrica, representando más de un 10% de la masa de la mezcla cada una en este punto.

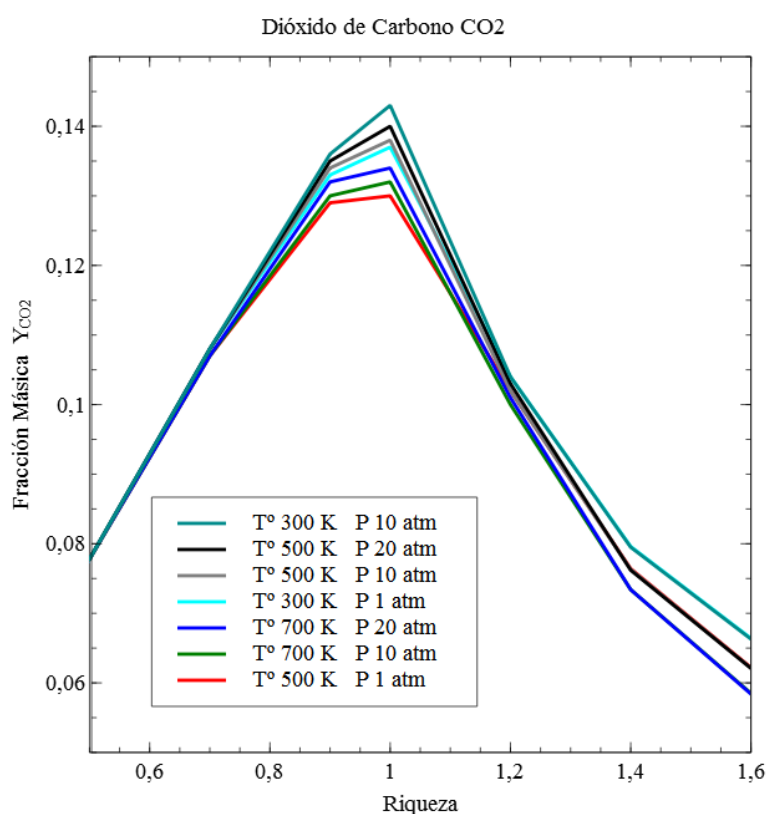
Para riqueza $\phi = 1$, la combustión es casi completa, y la transformación del CH_4 y el O_2 en CO_2 y H_2O a través de numerosas reacciones intermediarias es mayoritaria, aunque según refleja la Gráfica 2, hay una pequeña existencia de CO y O_2 , no reflejada en la reacción.

Para riquezas superiores a $\phi > 1$, mezclas ricas, podemos observar como otras especies toman un alto protagonismo, es el caso del monóxido de carbono, CO, que para mezclas muy ricas, supera en masa al CO_2 y H_2O , mientras que estas dos últimas especies van disminuyendo su producción. Ya que el exceso de metano, provoca otras muchas disociaciones incompletas ante la falta de O_2 , formándose hidrocarburos intermedios de uno o varios carbonos que en mezclas pobres no se hubiesen perpetuado hasta el equilibrio.

Esta gráfica en particular, muestra que la reacción global $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ no refleja unos buenos resultados para riquezas iguales o mayores a la unidad, ya que aparecen otras especies que esta reacción no contempla, como el monóxido de carbono.

Hay que destacar, que no se representa la concentración de metano (CH_4), debido a que en el equilibrio su existencia es prácticamente nula, aunque exista una mayor o menor concentración de oxígeno, el CH_4 se separa y acaba formando otros hidrocarburos o CO_2 .

Por otra parte, vamos a ver en detalle la evolución de algunas especies en función de las condiciones de temperatura y presión.

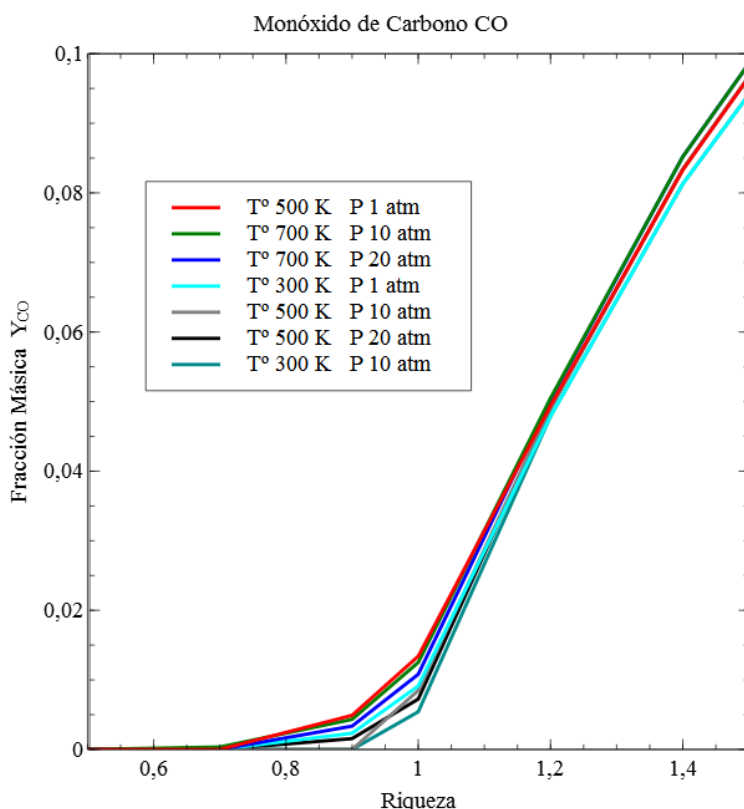


Gráfica 3. Fracción másica del dióxido de carbono en el equilibrio para diferentes condiciones iniciales.

En el caso del dióxido de carbono, producto principal junto con el agua en una combustión completa, su formación vendrá definida como muestra la Gráfica 3, donde apreciamos que en la zona estequiométrica se obtiene más CO_2 a menor temperatura o mayor presión. Mientras que, para mezclas ricas solo se aprecia diferencia en función de la temperatura, en mezclas pobres, los resultados no varían según la temperatura o presión.

Analizamos ahora, el caso de otro contaminante como es el monóxido de carbono, CO ; gas inodoro, incoloro y muy tóxico, que puede producir la muerte de quien lo inhala. Su formación está vinculada a mezclas ricas, donde combustiones incompletas provocan la generación de hidrocarburos inquemados.

Como observamos en la Gráfica 4, vemos que su aparición no comienza a tener protagonismo hasta mezclas cercanas a $\phi=1$, donde empieza a ser una de las especies de mayor relevancia. Se formará mayor cantidad de monóxido de carbono en ambientes de menor presión o mayor temperatura, contrariamente al comportamiento del CO_2 , ya que la producción de componente es contraproducente para la del otro, pues el CO_2 se forma principalmente a partir del CO si hay oxígeno suficiente, según la reacción $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, lo cual no sucede para $\phi > 1$.



Gráfica 4. Fracción másica del monóxido de carbono en el equilibrio para diferentes condiciones iniciales.

5 AUTOIGNICIÓN

La autoignición es el inicio del proceso de una combustión de un modo espontáneo, sin aporte calorífico externo. En este fenómeno, tiene lugar una reacción química de iniciación que genera los primeros radicales, que a su vez, desencadenan la sucesión de todas las reacciones de combustión vinculadas a la premezcla de aire y combustible al alcanzar unas condiciones de temperatura, presión y concentraciones necesarias.

Este proceso es fundamental en un motor de ignición espontánea (MIE), como puede ser, por ejemplo, un motor diesel. En este tipo de motores, la explosión de la mezcla sucede al comprimir el volumen de esta, lo que provoca un aumento de la presión, que va asociado a un aumento de la temperatura en el cilindro, estas condiciones termodinámicas facilitan la ignición de la mezcla en el cilindro en un tiempo corto comparado con el tiempo mecánico del proceso.

El espectro de condiciones que posibilitan la autoignición es muy amplio, pero en este rango de condiciones, los tiempos de ignición pueden cambiar mucho con pequeñas variaciones presión y temperatura. Para que se produzca la autoignición en tiempos cortos, se precisa unas altas temperaturas iniciales que varían en función del tipo de combustible y de otras condiciones como la riqueza de la premezcla, la presión y la temperatura inicial.

El parámetro más característico de este proceso, es el tiempo de retardo de la ignición τ , tiempo mínimo que tarda en desencadenarse las reacciones de la combustión que producen una variación tan brusca en la temperatura y otros parámetros. Su valor puede ir desde algunos microsegundos hasta tiempos infinitos, en los límites de flamabilidad, para los cuales no se llega a producir la ignición. En la práctica, además, los límites de flamabilidad son muy difíciles de determinar con precisión porque las pérdidas de calor y de radicales hacia el exterior juegan un papel muy importante y son difíciles de controlar de forma precisa en los experimento.

Para la determinación del tiempo de retraso a la ignición experimentalmente se emplean varios métodos, como:

- Shock Tube: el ensayo se produce en una instalación a volumen constante, donde se contienen dos gases separados inicialmente por un diafragma a distintas presiones. Cuando se rompe este diafragma, se genera una onda de choque que recorre el gas a baja presión, aumentando súbitamente a su paso la presión y la temperatura. Esta es la instalación que tomaremos como referencia para nuestras comparaciones, dado que es una técnica experimental muy limpia, con pocas fuentes de error, y adecuada para tiempos cortos de autoignición. Explicaremos esta instalación con más detalle en el apartado 5.1.
- Rapid Compression Machine (RCM): en este tipo de instalación los experimentos se realizan variando el volumen de control con un pistón que comprime las mezclas, aumentando así la temperatura y la presión. Permite realizar ensayos a menores temperaturas que el shock tube, pero por el contrario; las pérdidas de calor y de radicales por las paredes, y el campo de velocidad inducido por el movimiento del pistón, da lugar a incertidumbres sobre las posibles no uniformidades de la premezcla, y hace además difícil la reproducción numérica detallada del proceso.

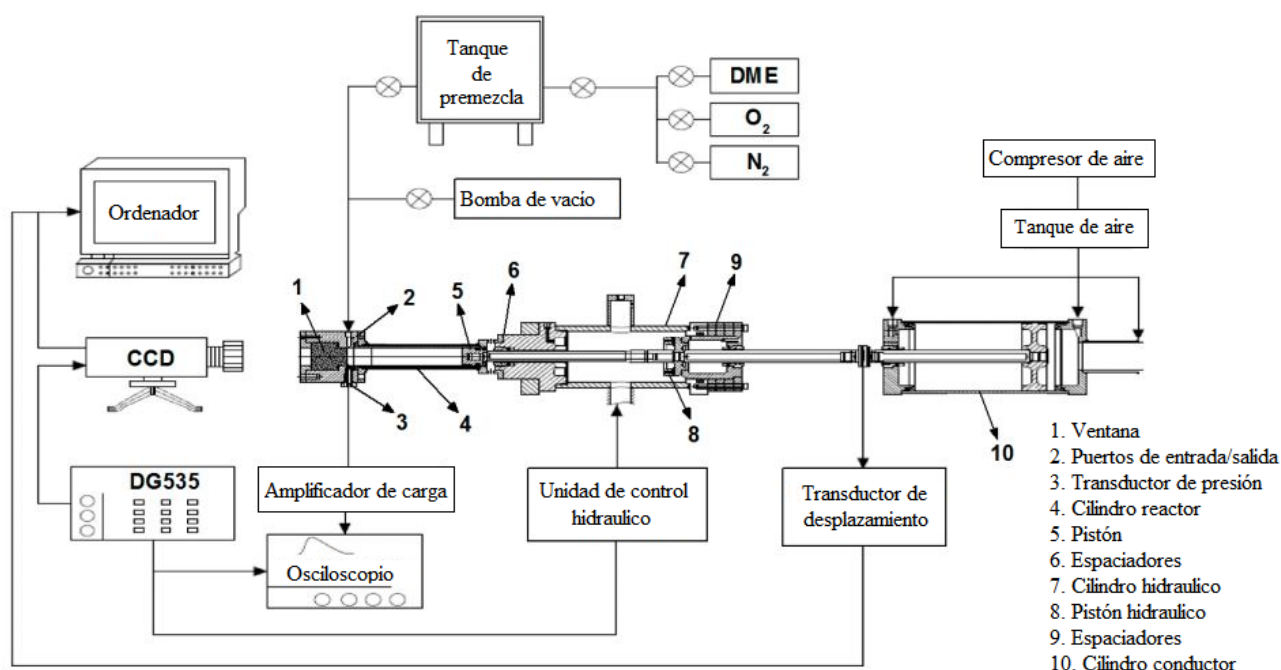
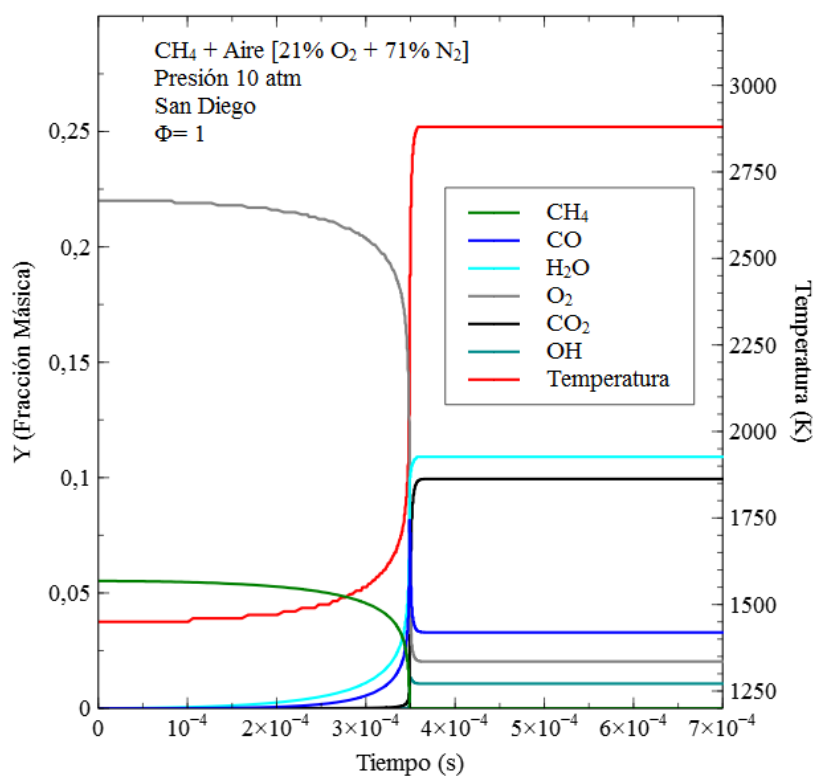


Ilustración 6. Esquema de un RCM (Máquina de compresión rápida) [10].

A continuación, se muestra en la Gráfica 5 y Gráfica 6, la evolución de algunas especies químicas en la autoignición para un caso típico de una mezcla de metano y aire, en la cual se puede apreciar un cambio brusco de concentraciones en un momento temporal muy marcado en las gráficas, y pequeñas variaciones en los microsegundos aledaños al momento de la autoignición. A excepción del metano, cuyo comportamiento muestra un consumo lento y progresivo según se acerca al punto de autoignición, en el cual se produce una rápida variación de la temperatura y de las especies químicas principales en un pequeño tiempo. Tras la ignición, el sistema queda en equilibrio termodinámico.

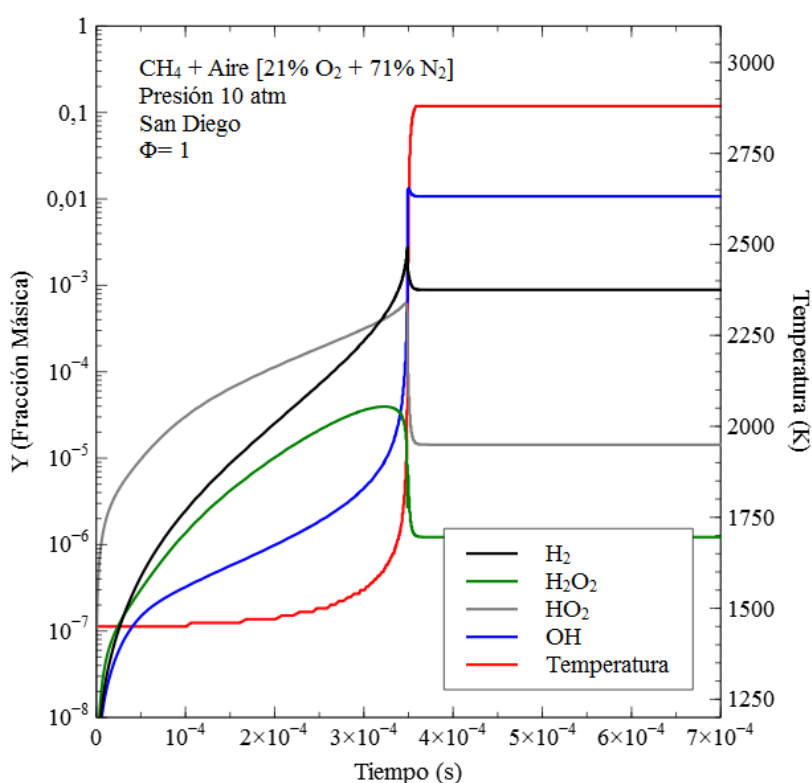


Gráfica 5. Evolución de las especies mayoritarias y temperatura en la ignición ST

Los resultados que se muestran, han sido simulados con una mezcla de CH₄ y Aire ($X_{O_2}=0.21$, $X_{N_2}=0.79$), a una temperatura de 1450 K, presión de 10 atm y riqueza $\Phi = 1$, utilizando el mecanismo de San Diego 2014-10-04 [3].

En ellos podemos observar, como en la combustión estequiométrica del metano se crean predominantemente agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2), seguidos del monóxido de carbono (CO), y en menor medida oxígeno (H_2).

Por otra parte, suelen aparecer especies en una mínima concentración como hidrógeno (H_2) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), también conocido como agua oxigenada, el grupo hidroxilo (OH) y el dióxido de hidrogeno (HO_2), todos ellos representados en la Gráfica 6.



Gráfica 6. Evolución de las especies minoritarias y temperatura en la ignición ST

Obsérvese que durante el proceso, típicamente, hay una etapa en la cual se acumulan HO_2 y H_2O_2 , sin apenas variación del tiempo, ni de concentraciones, hasta que se produce el “*Thermal Runaway*” o embalamiento térmico, concepto introducido por Frank Kamenetskii en su teoría de la explosión térmica. En su teoría, define al embalamiento térmico como el proceso en el cual una reacción exotérmica se autoacelera al aumentar la velocidad de reacción a causa del aumento de temperatura que se produce en la reacción, que a su vez se vuelve a acelerar; de esta forma puede quedar fuera de control y generar una explosión.

5.1 Shock tube

Un shock tube o “tubo de choque”, es un dispositivo que permite la caracterización del valor de tiempo de retardo a la ignición un tubo largo capaz de simular condiciones de altas temperaturas y presiones de forma muy rápida.

Este método, es una herramienta de alto control y aceptación para la entender los mecanismos de cinéticas químicas, debido a su capacidad de generar nuevas condiciones de mayor presión y temperatura de forma instantánea y uniforme, permitiendo experimentos limpios y fácilmente reproducibles. Con este dispositivo, la oxidación del combustible se alcanza con la ignición detrás de la onda de choque en condiciones cercanas a un problema de 0 dimensiones (0D), es decir, homogéneo espacialmente.

El tubo, en su configuración más estandarizada, se forma de dos partes, la sección conductora y la sección impulsada, separadas ambas con un doble diafragma, y con numerosos transductores de presión colocados a lo largo de la zona de la premezcla. Sus dimensiones suelen alcanzar los 8 metros de largo y unos 60 mm de diámetro interior.

En la sección impulsada se encuentra la mezcla a ensayar, mientras que en la conductora se sitúa un gas inerte a una elevada presión respecto a la sección de la mezcla. En un momento determinado, se provoca la ruptura del diafragma, generando una onda de choque debido al salto de presión entre las secciones, que se propaga por el tubo comprimiendo los gases hacia el extremo del tubo donde están los reactivos frescos, de esta forma, la onda de choque provoca en su propagación un aumento considerable de temperatura y presión en su avance por la sección impulsada. [11]

Posteriormente, cuando la onda de choque alcanza el extremo del gas de la premezcla, ésta vuelve reflejada generando de forma instantánea unas nuevas condiciones considerablemente mayores de presión y temperatura detrás de ella. En estas nuevas condiciones, se produce la autoignición tras unos microsegundos de retardo, τ , como se va a estudiar posteriormente. Mientras, los transductores registran entradas de presión, velocidad o temperatura en fracciones muy pequeñas de tiempo durante el proceso. [12]

Para Christopher J. Aul et al. [13], la instalación consta del tubo de choque en sí, un centro de control de la instalación, un sistema de recogida de datos, una bomba de vacío y detectores de velocidad, como podemos apreciar en la Ilustración 7.

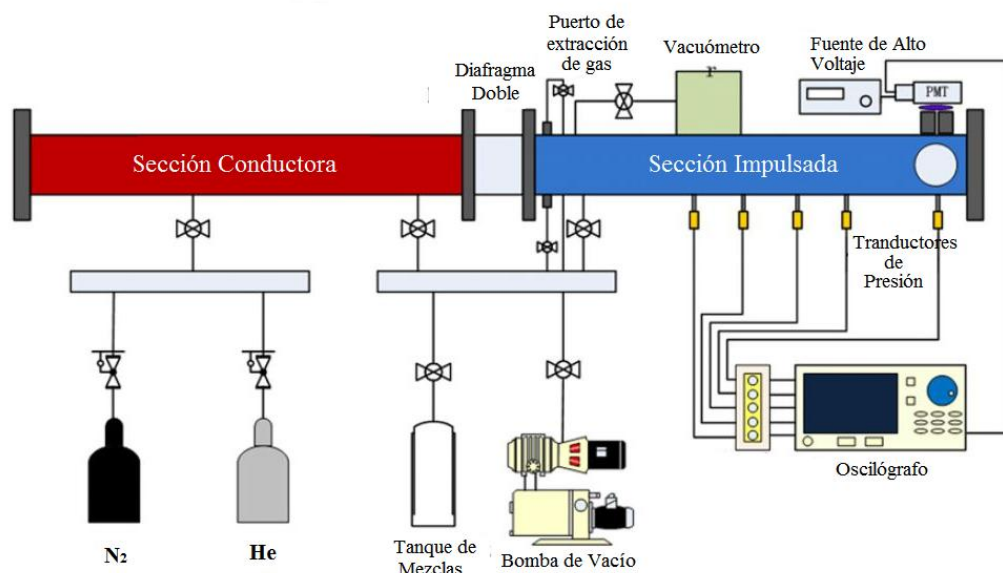
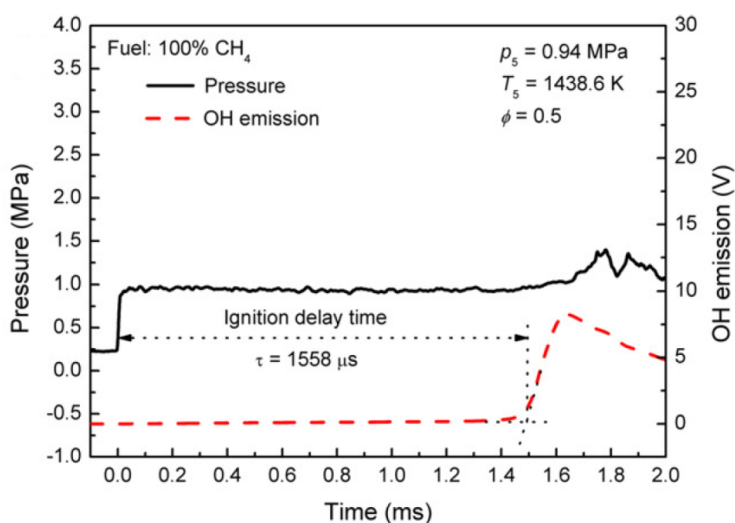


Ilustración 7. Esquema de un tubo de choque [14].

En este dispositivo, el tiempo de retardo a la ignición se mide como el tiempo que pasa desde la llegada de la primera onda reflejada y el momento de interacción, por lo que si la ignición no se produce antes de que llegue la siguiente onda, no se podrá medir, esto da unos tiempos máximos efectivos de medición de 12 ms, aunque dependerá de factores como la longitud del tubo entre otros. El momento de interacción se basa en la extrapolación del punto de inicio de las emisiones de OH, como refleja la Gráfica 7. [14]



Gráfica 7. Definición del tiempo de retardo a la ignición en un tubo de choque [14].

5.2 Estudios previos de la autoignición del metano

Como una de las primeras fuentes consultadas históricamente encontramos en el campo de análisis que requerimos a Seery and Bowman et al. [15], quiénes, en 1970, estudiaron la oxidación del metano de forma experimental en un tubo de choque, recopilando los tiempos del tiempo de retardo a la ignición en un amplio rango de condiciones normales de riqueza, presión y temperatura.

Una gran base de los experimentos de partida para muchos otros estudios fueron realizados en 1998 por Pertersen et al. [16], quienes publicaron los datos experimentales de mezclas de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ y $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Aire}$ en condiciones de altas presiones principalmente, simulando condiciones de motores de combustión interna debido a la falta de experimentos en estos ámbitos. Además, demostró que no se aprecian diferencias muy relevantes al cambiar el gas de dilución entre argón o nitrógeno (aire), por lo que la ignición depende, principalmente, de la cinética y las condiciones de CH_4 y el O_2 .

Posteriormente, en 2002 en la Universidad de California (San Diego), F. A. Williams [17], documentó gran cantidad de experimentos relacionados con el comportamiento de la ignición de metano en turbinas de gas, motores diesel y otros dispositivos de combustión barriendo un amplio espectro de valores de presión, temperatura y riqueza de las mezclas de metano en argón.

En el estudio de la combustión en condiciones propias de un motor, J. Huang et al. [18], recopiló numerosos estudios sobre la ignición del metano en aire o argón en tubo de ensayo para compararlos con los numerosos resultados experimentales que obtuvo a diferentes presiones y temperaturas, aportando una gran literatura en este campo, como se muestra en la Tabla 2:

Experimental conditions and empirical coefficients for the ignition delay of methane reported in the literature

	Pressure (atm)	Temperature (K)	x	y	$A \text{ s}(\text{cm}^3/\text{mol})^{x+y}$	E_a (kcal/mol)
Seery and Bowman [4]	1.5–4	1300–1900	0.4	–1.6	$7.65\text{E} - 18$	51.4
Lifshitz et al. [5]	2–10	1500–2150	0.33	–1.03	$3.62\text{E} - 14$	46.5
Tsuboi and Wagner [6]	2–3	1200–2100	0.32	–1.02	$2.50\text{E} - 15$	53.0
Cheng and Oppenheim [7]	1–3	1600–2200	0.48	–1.94	$1.19\text{E} - 18$	46.3
Grillo and Slack [8]	1–6	1640–2150	0.33	–1.03	$4.40\text{E} - 15$	52.3
Petersen et al. [12,13]	40–260	>1300	–0.02	–1.20	$1.26\text{E} - 14$	32.7
Petersen et al. [12,13]	40–260	<1300	–0.38	–1.31	$4.99\text{E} - 14$	19.0

Tabla 2. Resumen de los experimentos precedentes y energías de activación [18].

Como fuente de recopilación de más datos, recurriremos a la tesis de Brian Christopher Walker, "Shock-Tube Investigation Of Ignition Delay Times Of Blends Of Methane And Ethane With Oxygen" [19], que realiza un profundo estudio de los tiempos de ignición del metano en un tubo de choque a presiones cercanas a la atmosférica, para la *University of Tennessee* en el año 2000.

En 2013, Osorio et al. [11], publicó su estudio sobre el inhibidor de la llama Halon 1301 (CF_3Br) por su importancia en los extinguidores de fuego, para analizar su forma de interacción con hidrocarburos combustibles. Presentando en su estudio nuevos datos experimentales sobre los tiempos de retardo de encendido y velocidades de llama laminar en las mezclas.

En 2014, Mathieu et al. [20], siguió los pasos de los inhibidores de llama realizando experimentos con el CF_3I en CH_4 , C_2H_4 y C_3H_8 como sustituto del Halon 1301 en tubos de choque, con un 98% de dilución en Argón (volumen molar) para obtener las velocidades de llama o el tiempo de retardo de ignición de CH_4 .

Este mismo año, Ultan Burke et al. [21], publicaron datos experimentales de tiempo de retardo de autoignición, que a su vez habían sido pronosticados por el modelo cinético (Mech_56.54) [22], cubriendo un amplio rango de condiciones en entornos de turbinas de gas ($T = 600$ a 1600 K, $p = 7$ -41 atm, $\phi = 0,3$, $0,5$, $1,0$ y $2,0$ en las mezclas de aire) por medio de tres tubos de choque y un RCM que evaluaban también otros aspectos y condiciones de la combustión.

Como se verá posteriormente, hay diversos criterios para definir el tiempo de retardo a la ignición τ , generalmente suelen considerarse τ hasta el momento de máximo aumento de la temperatura, presión o volumen; o el inicio de las emisiones de OH en el caso de los tubos de choque. Aunque todos dan unos resultados próximos, hay unas pequeñas diferencias que introducen un grado de arbitrariedad, ya que no todos los autores de las referencias indicadas anteriormente tienen el mismo criterio para la definición de τ ; en nuestro caso siempre será el de máximo aumento de temperatura.

5.3 Cálculo matemático del tiempo de autoignición

El cálculo del tiempo de retardo de la ignición τ , Cosilab lo calcula asumiendo un espacio cerrado $p = cte$ y adiabático $Q_{ext} = 0$.

Se usará el subíndice i , para referirse a las especies, y el subíndice k para las reacciones

Ecuación de Conservación de las Especies

$$\frac{\rho dY_i}{dt} + \rho u \cdot \nabla Y_i = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_i) + w_i$$

Ecuación de Conservación de la Energía

$$\rho C_p \left[\frac{dT}{dt} + u \cdot \nabla T_i \right] = \nabla \cdot (\lambda \nabla T_i) - \sum_{i=1}^I w_i \cdot h_i + \frac{dp}{dt} + \phi_v + Q_r$$

Una vez simplificadas:

- De la Ecuación de Conservación de las Especies, tras eliminar términos asociados a variaciones espaciales, ya que es una mezcla homogénea, obtenemos:

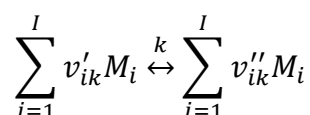
$$\frac{\rho dY_i}{dt} = w_i$$

Donde término w_i representa la producción de cada especie, Y_i la fracción másica de cada especie, t el tiempo y ρ la densidad

$$w_i = W_i \sum_{k=1}^r v_{ik} r_k$$

La producción de una especie w_i o tasa de creación o destrucción vendrá determinada según el siguiente planteamiento:

- Para una reacción k y una elemento M_i (como O_2)



donde v'_{ik} y v''_{ik} son los coeficientes estequiométricos de la reacción para la el elemento M,

$$w_i = W_i \sum_{k=1}^K v_{ik} r_k$$

Con la masa molar W_i de la especie, el coeficiente estequimétrico neto

$$v_{ik} = v''_{ik} - v'_{ik}$$

Y una tasa de reacción r_k , en función de la tasa constante de reacción directa e indirecta k_{fk} y k_{bk} (expresadas generalmente como ecuación de Arrhenius) y de la concentración molar C_i de la especie a cada lado de la reacción

$$C_i = \frac{\rho Y_i}{W_i} \quad k_k = A_k T^{n,k} \exp\left(-\frac{E_{ak}}{RT}\right)$$

$$r_k = k_{fk} \prod_{i=1}^I C_i^{v'_{ik}} - k_{bk} \prod_{i=1}^I C_i^{v''_{ik}}$$

- De la Ecuación de Conservación de la Energía, tras eliminar las variaciones espaciales de temperatura, viscosidad y radiación y flujos de calor con el exterior, obtenemos:

$$Cp \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dt} = - \sum_{i=1}^I w_i \cdot h_i$$

El calor específico lo obtendremos como:

$$\frac{Cp_i}{R} = a_{1i} + a_{2i}T_i^1 + a_{3i}T_i^2 + a_{4i}T_i^3 + a_{5i}T_i^4$$

$$Cp = \sum_{i=1}^I Y_i Cp_i$$

La entalpía puede resolverse a partir del calor específico como:

$$h_i(T) = h_i^0 + \int_{T_0}^T C_{p_i} \cdot dT$$

$$h = \sum_{i=1}^I Y_i h_i$$

De la Ecuación de Estado de los Gases Ideales, podemos relacionar la densidad con la presión, temperatura y demás términos.

$$p = \rho RT \sum_{i=1}^I \frac{Y_i}{W_i} \qquad \rho = \frac{p}{RT \sum_{i=1}^I \frac{Y_i}{W_i}}$$

Con las bases de datos de cinética química proporcionados por los diferentes centros de investigación en los llamados “mecanismos” y con las condiciones iniciales de arranque, Cosilab resuelve este conjunto de ecuaciones de forma vectorial para poder recoger cada una de las especies y de forma iterativa para periodos de tiempo muy cortos. Así obtiene las diferentes variables desconocidas, que son las fracciones másicas, el volumen y la temperatura en cada uno de los instantes indicados.

Entre los posibles criterios para definir el tiempo de autoignición τ , consideraremos el dado por el punto de inflexión de la temperatura en función del tiempo

$$\max \left(\frac{dT}{dt} \right)$$

Por otra parte, muchos de los experimentos de tiempo retraso a la ignición τ de metano y oxígeno se pueden ajustar a partir de unas condiciones iniciales con una ecuación fenomenológica de tipo Arrhenius, dada por:

$$\tau = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) [O_2]^x [CH_4]^y$$

Donde los coeficientes A , E_a , x se obtienen por medio de un ajuste de regresión a partir de los datos obtenidos. Donde E , es la energía de activación, lo cual lo hace un método muy extendido de determinación de la energía de activación (E_a) de una especie.

Por otra parte, A es una constante que se determina empíricamente, y $[C_xH_y]$ y $[O_2]$ son las concentraciones molares del hidrocarburo que se quema y del oxígeno, respectivamente, en nuestro caso, el hidrocarburo es el metano como estamos viendo.

Los exponentes x e y muestran la dependencia del tiempo de ignición (τ) de cada una de las dos especies y se obtienen por ajuste de los resultados experimentales por métodos de regresión. R es la constante universal de los gases y T la temperatura de la mezcla.

Debido a que parte de estos coeficientes se determinan experimentalmente, existen numerosas fuentes que ofrecen diferentes valores, en función de los experimentos que han obtenido. Llegándose en ocasiones a valores parecidos entre las fuentes y en otros valores muy dispares. Estos valores que obtienen son recopilados por las instituciones (empresas, laboratorios, universidades, etc.) en sus mecanismos cinéticos, como ya se ha explicado.

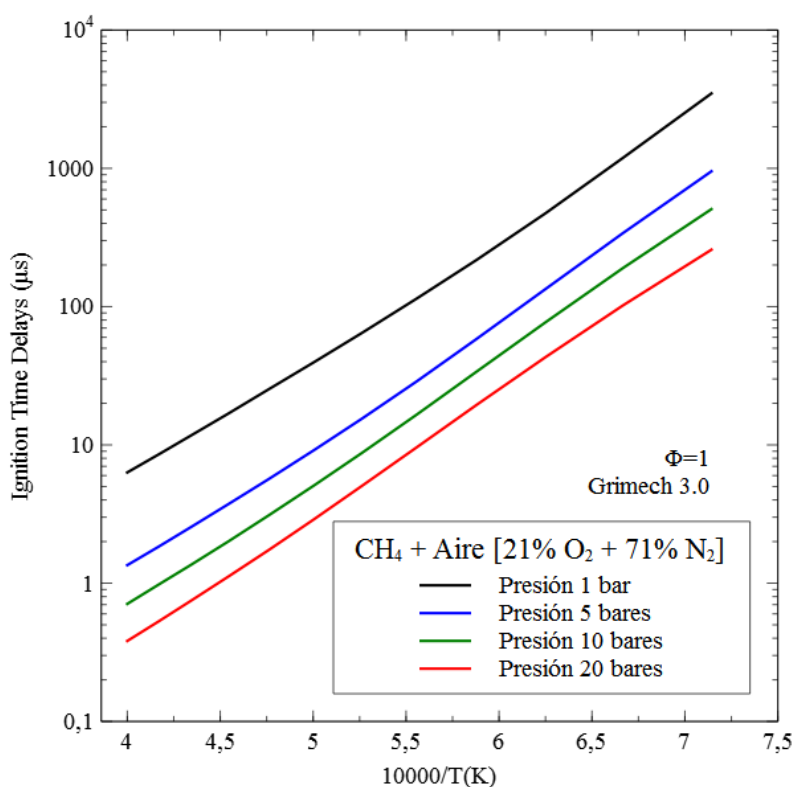
Para el análisis de este tipo de problemas en Cosilab, necesitaremos dos ficheros del mecanismo cinético; el fichero del mecanismo de las reacciones y el de propiedades termodinámicas de las especies.

5.4 Resultados obtenidos para autoignición.

Para empezar a representar los resultados, vamos a reflejar la variación de los tiempos de ignición en función de la presión y de la riqueza. Los cálculos han sido realizados con el programa informático Cosilab, como ya hemos visto, y el mecanismo cinético Grimech 3.0, [2].

Cosilab nos ofrece varios criterios de estimación para definir el tiempo de autoignición, τ , nosotros usaremos uno de los más extendidos, el que se corresponde con “based on rate of temperature rise (max of dT/dt)”, donde τ se corresponde con el instante del máximo gradiente de la temperatura en la mezcla.

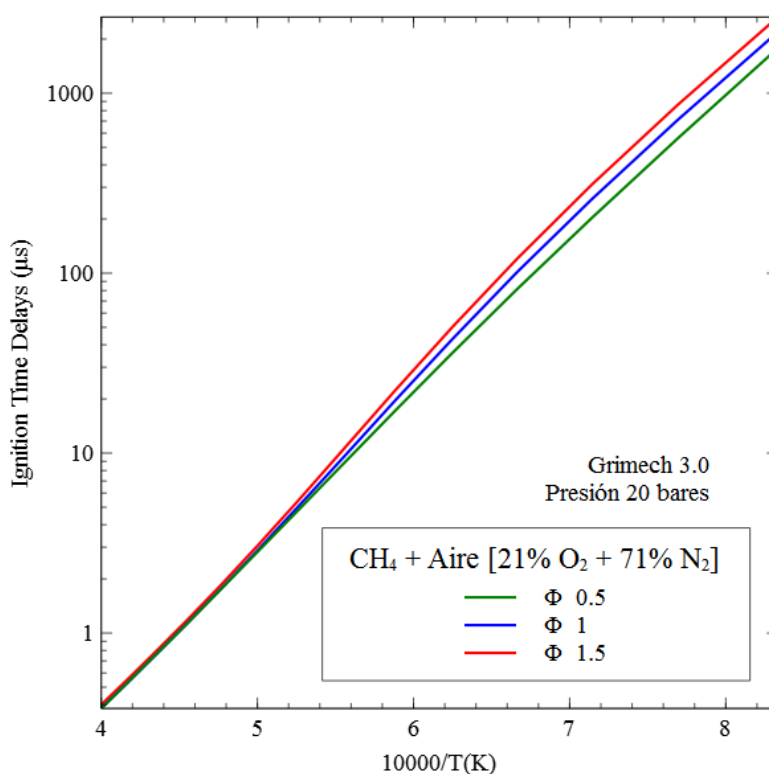
En la Gráfica 8, se muestran los datos de una premezcla de metano CH_4 en aire ($X_{\text{O}_2}=0.21$, $X_{\text{N}_2}=0.79$), con riqueza $\phi = 1$, a diferentes presiones. Pudiéndose apreciar como a mayor presión reducimos los tiempos de auto ignición de forma significativa, haciendo hincapié en que la lectura de los datos del tiempo de retardo es en escala logarítmica. Además de observar, que como siempre ocurre, a mayor temperatura de la mezcla antes de la ignición, el tiempo de retardo a la autoignición es mucho menor.



Gráfica 8. Tiempos de retardo a la ignición en función de la presión

Por otra parte, en la Gráfica 9, se muestran los datos para una presión de 20 atm en una premezcla de similares condiciones, metano (CH_4) en aire ($X_{\text{O}_2}=0.21$, $X_{\text{N}_2}=0.79$), calculada con diferentes riquezas. En estos resultados, podemos apreciar como a menor riqueza obtenemos menores tiempos de autoignición, siendo menos significativa esta diferencia a temperaturas más altas, llegando a ser tiempos prácticamente iguales con temperaturas de partida de 2000 a 2500 K.

Podemos apreciar también como en la representación logarítmica de los resultados, estos forman una línea prácticamente recta, mostrando como al bajar la temperatura, el valor de del tiempo de autoignición aumenta cada vez más rápido (casi exponencialmente), y por lo tanto, las diferencias en la gráfica son de órdenes de unidad mayores, es decir, mucho más significativas en los rangos de temperaturas analizados más bajos.



Gráfica 9. Tiempos de retardo a la ignición en función de la riqueza

En las siguientes gráficas, compararemos los resultados experimentales de los estudios previos, con los simulados mediante los diferentes mecanismos que hemos ido usando, para comprobar su validez y comportamiento en los problemas de autoignición.

Algunas de las composiciones que se simularán se presentan en la Tabla 3. Si no se hace referencia a ninguna mezcla, la composición vendrá indicada en la gráfica en forma de porcentaje de volumen molar o fracción molar X.

Gráfica	Mezcla	Presión (atm)	%CH ₄	%O ₂	%AR	%N ₂	Riqueza
9	1	1.7	0.4	1.6	98	0	0.5
10	2	1.7	0.667	1.333	98	0	1
11	3	1.7	1	1	98	0	2
12	4	10	4.99	19.96	0	75.05	0.5
13	5	10	9.506	19.011	0	71.483	1
14	6	10	17.361	17.361	0	65.278	2

Tabla 3. Composiciones de las mezclas a comparar en porcentaje de volumen molar.

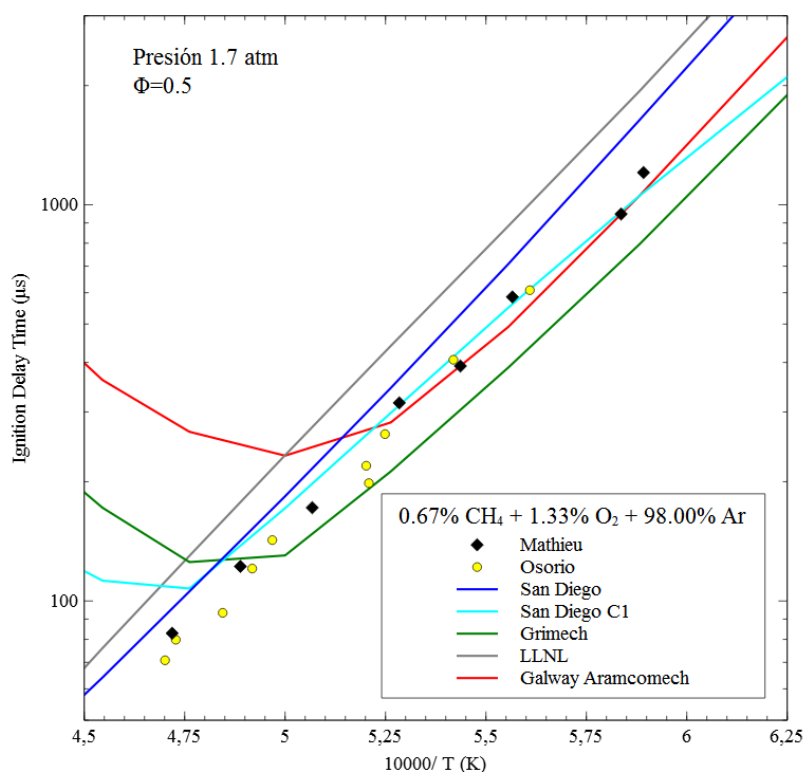
En las 3 primeras mezclas (Gráfica 10, Gráfica 11 y Gráfica 12), hemos comparado los resultados obtenidos por simulación en Cosilab con las referencias experimentales de los estudios de Mathieu et al. [20], para las 3 gráficas y los de Osorio et al. [11], para la mezcla número 1.

Aunque en el caso de la mezcla 1, la dispersión de las líneas descritas por los mecanismos implantados en Cosilab y los resultados experimentales son anormalmente altos. Podemos apreciar como los datos experimentales se aproximan principalmente más a la línea que describen los resultados del mecanismo de Galway Aramcomech [5] y a los de San Diego [3] (en la mayoría de las mezclas), quedándose muy próxima la versión de San Diego C1 [3].

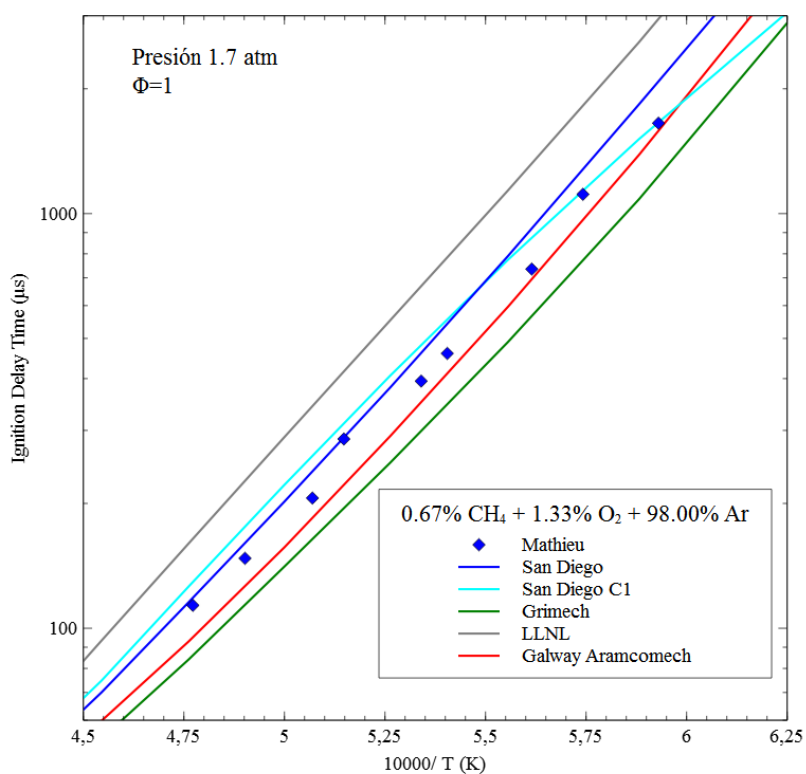
Por otra parte, los resultados del mecanismo de Grimech [2] se desvían en las 3 ocasiones ofreciendo tiempos menores de ignición que los experimentales con peores resultados que los anteriores, aunque el mecanismo con mayor fallo entre los analizados es el de Lawrence Livermore National Laboratory [4], con una variación muy amplia por encima de los resultados experimentales, a pesar de ser unos de los más amplios.

Es notable una perturbación que sufren los datos de la Gráfica 10, a riqueza 0.5, dónde los resultados de 3 de los 5 mecanismos ensayados se desvían totalmente de la línea de tendencia a las temperaturas más altas, respecto de la que venían describiendo a temperaturas de partida menores. Tras realizar varias comprobaciones como probar si sucedía tal fenómeno sustituyendo el Ar por el N_2 en las mismas condiciones, pudimos observar que ocurría también para nitrógeno, por lo cual, varios de los mecanismos probados fallan en estas condiciones con respecto a la realidad esperada y los ensayos experimentales de Mathieu et al. [20] y Osorio et al. [11].

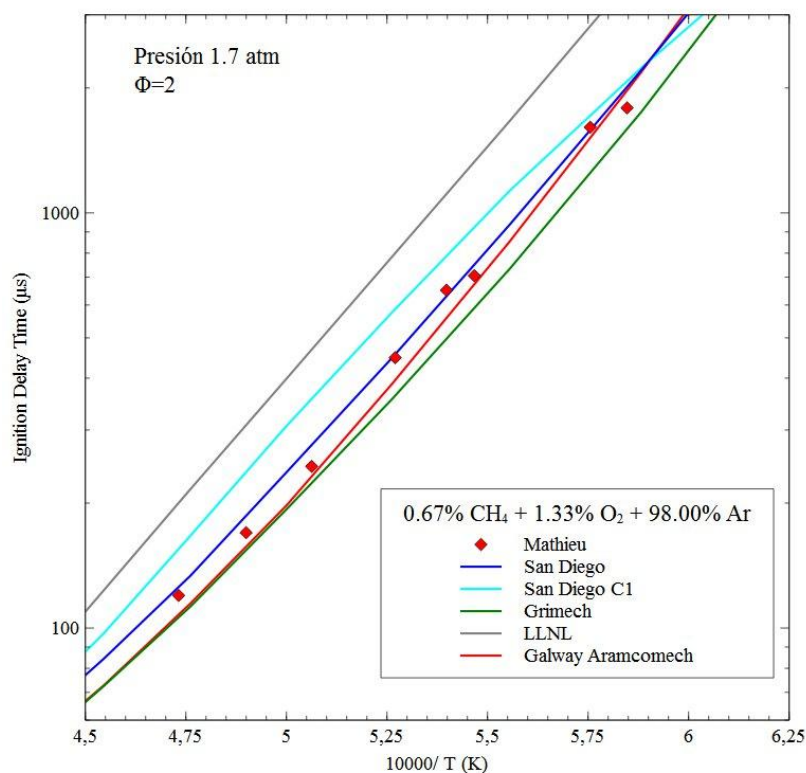
Probablemente, pueda deberse a que la cinética sea incompleta y no funciona bien a temperaturas tan altas, dado que otros mecanismos no muestran el mismo comportamiento, incluso el mecanismo de San Diego [3], falla solo al retirar toda la cinética de más de un carbono. Sería interesante la investigación de la causa de estos resultados anormales en el programa Cosilab, pero ello podría tomar mucho tiempo y conocimientos del funcionamiento interno del programa.



Gráfica 10. Comparativa mezcla 1 con experimentos de Mathieu et al. [20] y Osorio et al. [11].



Gráfica 11. Comparativa mezcla 2 con experimentos de Mathieu et al. [20].

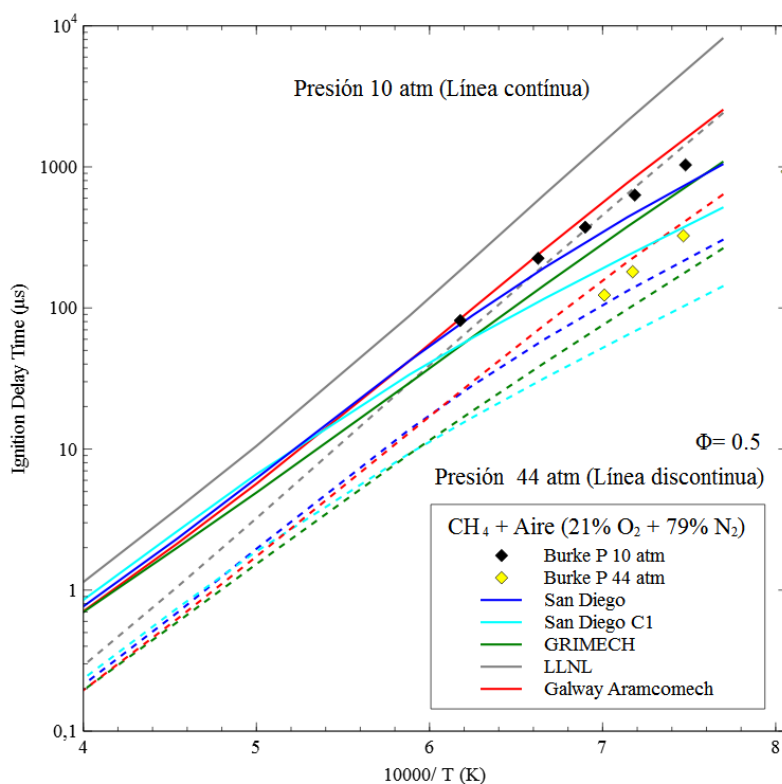


Gráfica 12. Comparativa mezcla 3 con experimentos de Mathieu et al. [20].

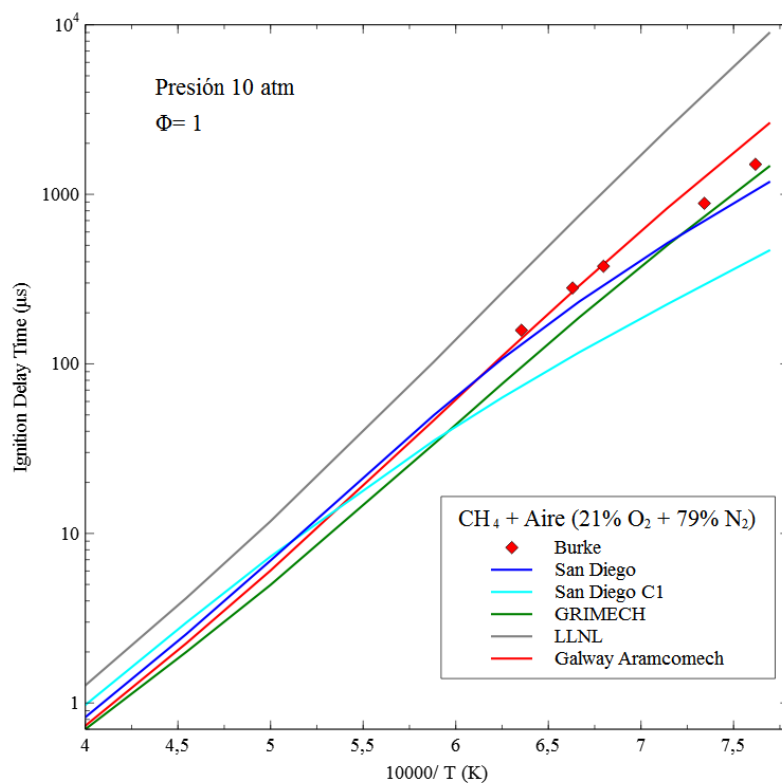
Para las mezclas 4, 5 y 6 (Gráfica 13, Gráfica 14 y Gráfica 15), hemos comparados los resultados de los mecanismos cinéticos con los experimentales que fueron publicados por Burke et al. [21]. En estos casos, los mecanismos de Galway Aramcomech [5], San Diego [3] y Grimech [2] dan resultados muy próximos a los experimentales, pero con la característica de que en todas las riquezas, los mecanismos de San Diego [3] y Grimech [2], cruzan su línea de tendencia. Apreciamos además, que la dispersión en los resultados aumenta conforme se avanza a tiempos mayores de auto ignición y por lo tanto a menores temperaturas de partida de la premezcla. Dando a altas temperaturas iniciales valores prácticamente iguales.

Respecto a los demás mecanismos, San Diego C1 se desvía a temperaturas entre 1200K y 1600K, proporcionando valores notablemente más bajos con respecto a los esperados.

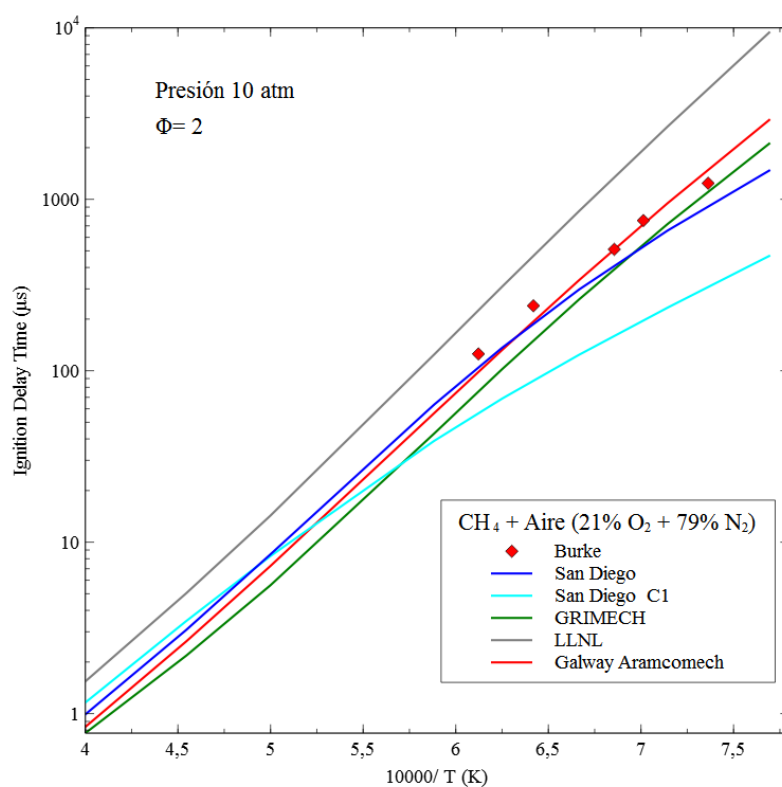
El mecanismo LLNL, por su parte, suministra unos resultados notablemente dispares, con respecto a los demás mecanismos en la mayoría de las simulaciones realizadas hasta ahora.



Gráfica 13. Comparativa mezcla 4 a presiones de 10 y 44 atm, con experimentos de Burke et al. [21].



Gráfica 14. Comparativa mezcla 5 con experimentos de Burke et al. [21].

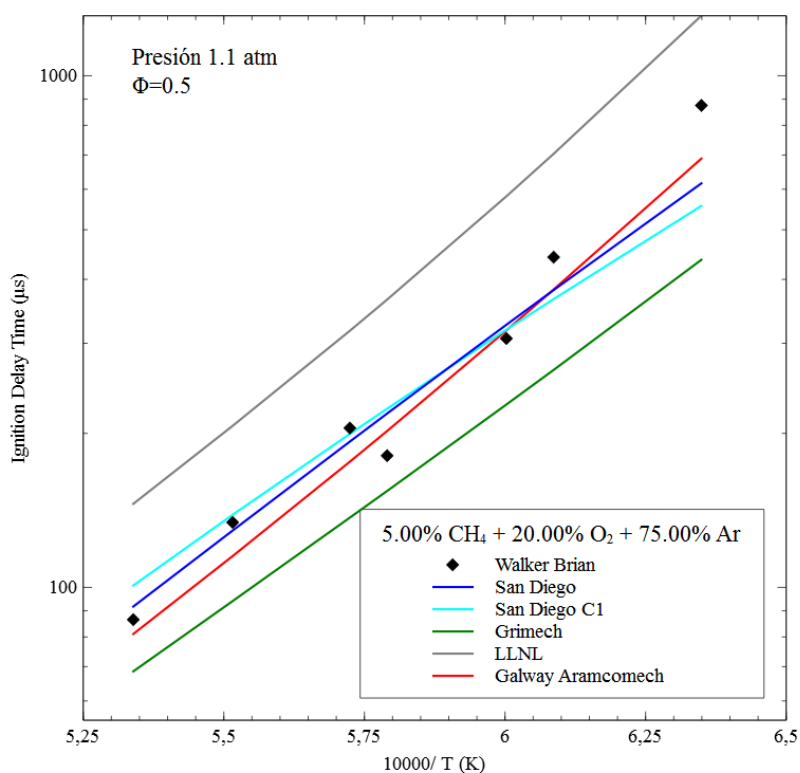


Gráfica 15. Comparativa mezcla 6 con experimentos de Burke et al. [21]

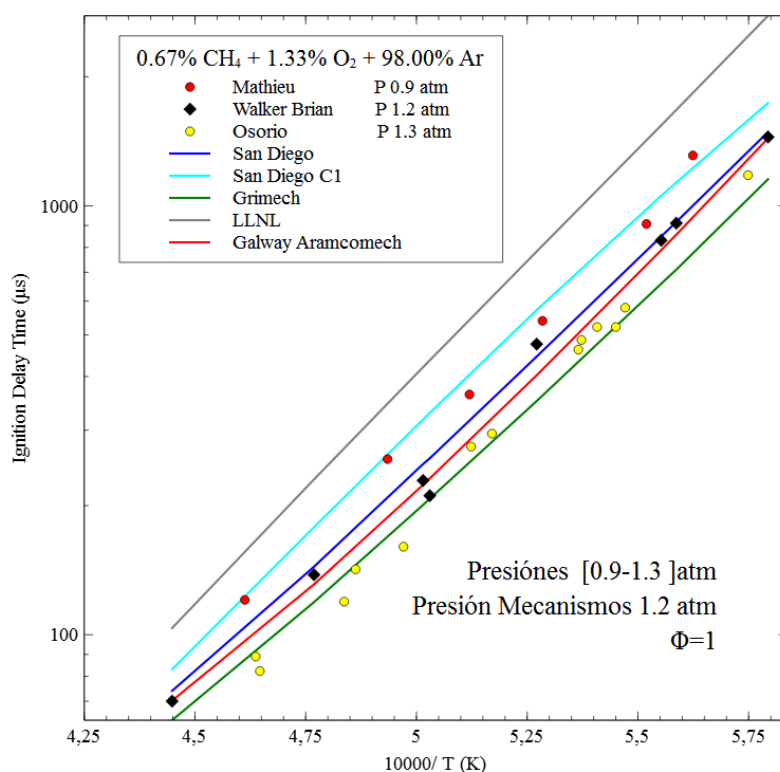
En la Gráfica 16 y la Gráfica 17, se comparan los resultados de la tesis de Brian Walker [19], y también con los de Mathieu et al. [20] y Osorio et al. [11] en el caso de la Gráfica 17, en las cuales, comparándolas con las simulaciones obtenidos por el ordenador, podemos ver que los experimentos de Brian Walker [19] se ajustan perfectamente a los mecanismos de San Diego (completo y C1) [3] y Aramcomech [5], mostrando gran exactitud.

Los resultados de Osorio et al. [11], aporta valores un poco inferiores de τ para estos casos, que se acercan más al mecanismo de Grimech [2]. Los resultados de Mathieu et al. [20], se acercan positivamente a los mecanismos de San Diego, situándose en tiempos superiores a los otros resultados experimentales.

Como se puede apreciar en los resultados ya vistos, nuevamente, el mecanismo de Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) [4] proporciona unos valores muy altos del tiempo de ignición, que se alejan considerablemente de todos los demás resultados.



Gráfica 16. Comparación con tesis de Walker Brian [19] para ϕ 0.5.

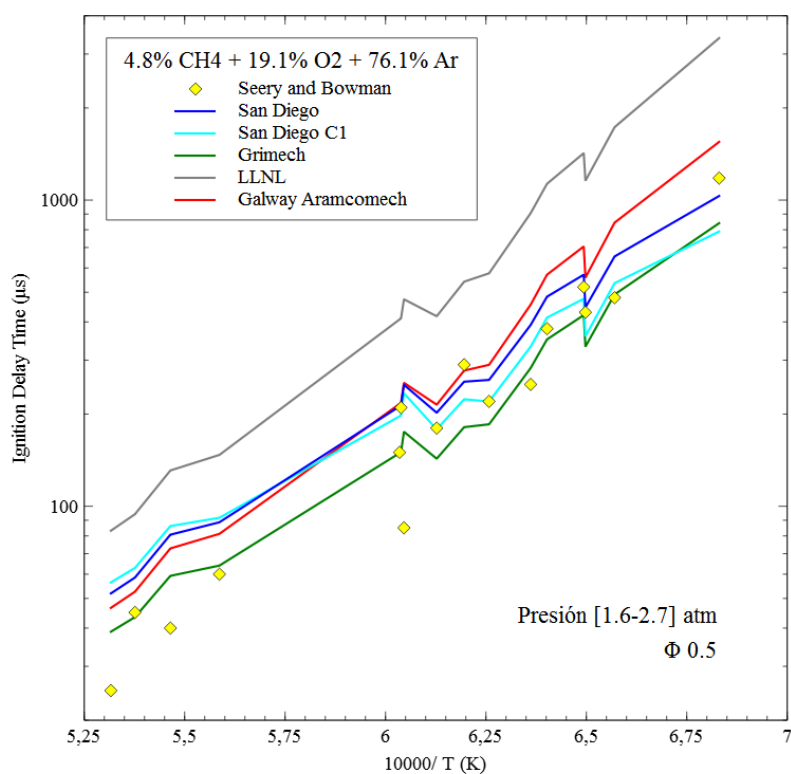


Gráfica 17. Comparación con tesis de Walker Brian [19] y otros, para ϕ 1.

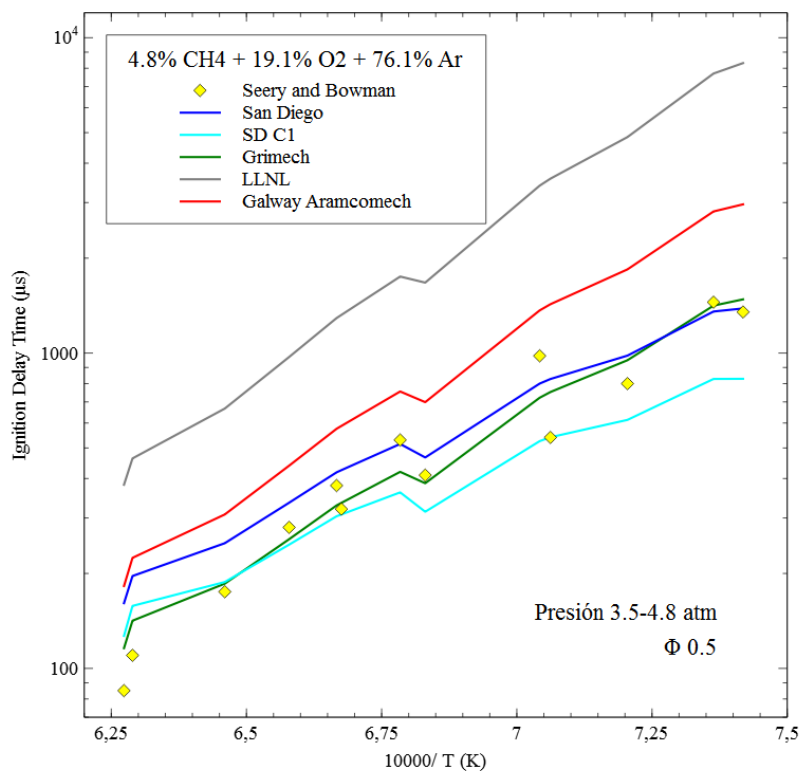
En la Gráfica 18 y Gráfica 19, debido a la dificultad de proporcionar siempre unas condiciones iniciales idénticas se suelen generalizar las condiciones a un valor medio, aunque cada experimento se realiza en condiciones levemente diferentes, para ser fiel a estas variaciones, hemos reproducido exactamente los experimentos realizados por Seery and Bowman et al. [15], cambiando cada presión y temperatura inicial, de esta forma hemos simulado con todos los mecanismos las condiciones de los datos experimentales. En ambos casos, los resultados de San Diego [3], San Diego C1 [3] y Grimech [2] son muy cercanos y se sitúan dentro de los márgenes de error experimentales.

Mientras que, Aramcomech [5] ofrece buenos resultados para presiones de [1.6-2.7] atm, pero para presiones de [3.8-4.5] atm, proporciona valores superiores, es decir, sigue la tendencia de los resultados, pero con una línea ligeramente desplazada a valores mayores, de un valor considerablemente superior.

En cuanto a LLNL, mantiene la tendencia de los resultados pero con unos valores considerablemente superiores a los demás observados, perdiendo la posibilidad de realizar una buena interpretación.



Gráfica 18. Comparación con datos Seery and Bowman [15] a baja presión.



Gráfica 19. Comparación con datos Seery and Bowman [15] a alta presión.

6 LLAMAS PREMEZCLADAS

Las llamas premezcladas se caracterizan principalmente porque la mezcla del combustible y el oxidante o comburente se produce anteriormente a la combustión, intentando realizar una mezcla homogénea, aunque para algunas aplicaciones ingenieriles se puede buscar que coexistan diferentes riquezas para favorecer diferentes aspectos.

La llama premezclada se compone de dos partes principales, como podemos apreciar en la Ilustración 8:

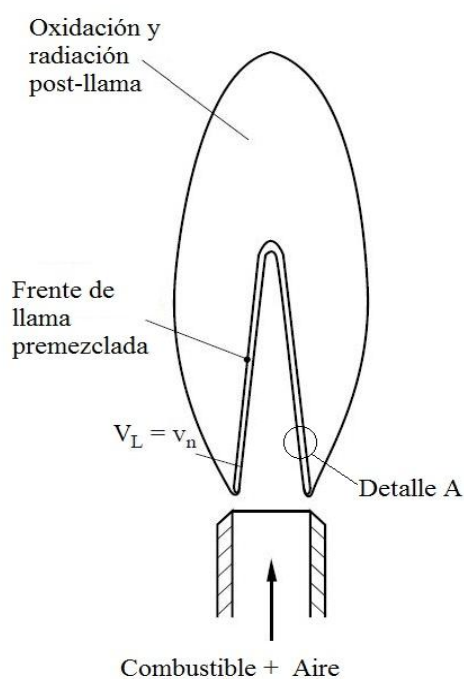


Ilustración 8. Estructura de llama premezclada en un mechero Bunsen.

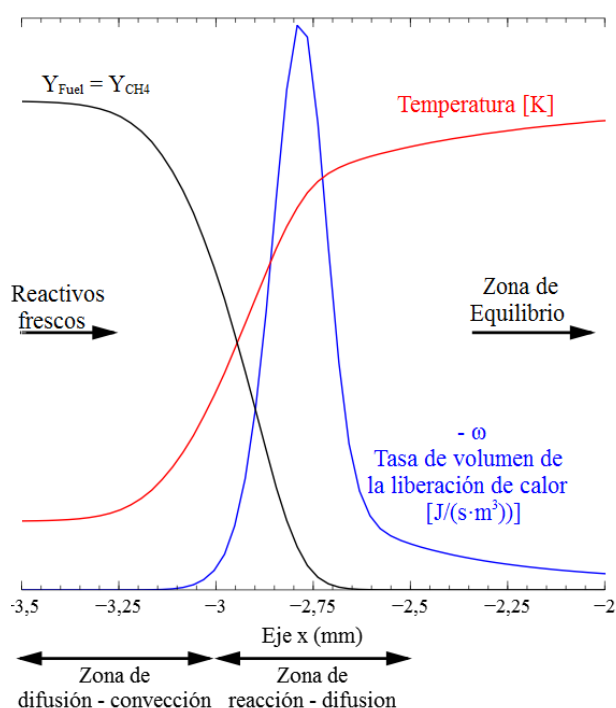


Ilustración 9. Detalle A del frente de llama premezclado.

Por otra parte, el frente de llama se divide en las zonas de la Ilustración 9:

- Zona de difusión-convección: Donde apenas ocurren reacciones, al contrario que en la zona de reacción, la velocidad de reacción es despreciable, produciendo un balance convectivo - difusivo.

- Zona de reacción-difusión: En esta zona se desarrolla el frente de llama y tienen lugar las reacciones, generando los nuevos productos y liberando calor, lo que aumenta considerablemente la temperatura en una zona muy estrecha de la llama.

El frente de llama se genera debido al calor y los radicales generados, que avanzan hacia el lado de los reactivos con una velocidad constante, la velocidad de propagación de llama V_L , que se mide en dirección normal al frente de llama y que es el parámetro más característico.

La velocidad de propagación de llama es definida por numerosos autores, como la rapidez, relativa a la mezcla de gases, V_L , con la cual el frente de llama se mueve desde la zona de reacción hacia la mezcla inflamable. Su dependencia va en función de diversas condiciones, como la riqueza y composición la mezcla, la difusividad térmica, o las condiciones iniciales de presión y temperatura. En el caso de mezclas de metano en aire, la velocidad de propagación alcanza su valor máximo cerca de la riqueza estequiométrica, para $\phi=1.05$ aproximadamente, como veremos en los resultados obtenidos, y disminuye al alejarse de esta riqueza.

La dificultad de medir la velocidad de propagación de llama premezclada es considerable, para este caso, se pueden hacer diferentes tipos de experimentos clasificados en dos tipos; estático o dinámico. Partiendo de que la llama se desplaza respecto de la premezcla de gases con velocidad V_L constante, desde el punto de vista espacial, podemos dejar fijo la premezcla de aire (ensayo dinámico) o el frente de llama (ensayo estático).

Aquí se muestran algunas configuraciones de las posibles instalaciones experimentales, los tres primeros de tipo estático, y el cuarto de tipo dinámico:

- Quemador Tipo Bunsen

Este mechero es uno de los más típicos usados en los laboratorios. Su diseño permite la regulación de la entrada del aire para mezclarse con el suministro de gas antes de la salida por la boquilla. En este caso, la morfología de la llama complica la lectura de la velocidad del frente de llama, que se realiza en dirección perpendicular, como muestra la Ilustración 10.

Ante este inconveniente, la llama se caracteriza con el ángulo de cono α , y el número de Markstein, Ma ; en honor a George Markstein, que estudió en las variaciones debidas a la curvatura de las llamas y aportó este dato, que evalúa la curvatura de la llama. El número de Markstein se define como la longitud de Markstein de la llama entre el espesor de la llama; donde la longitud de Markstein representa el efecto del estiramiento o gradiente de velocidad que se desarrolla en la llama.

Para la determinación de la velocidad laminar de llama plana, se busca que el valor del número de Markstein sea nulo, para así obtener un perfil plano en una zona de la llama, o en el caso de llamas con curvatura, cuantificarla y corregir el valor V_L obtenido con ayuda de número Ma .

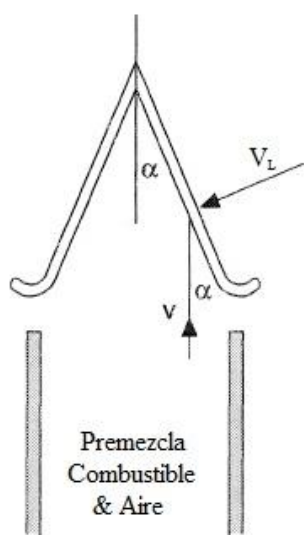


Ilustración 10. Esquema del frente de llama en un quemador Bunsen.

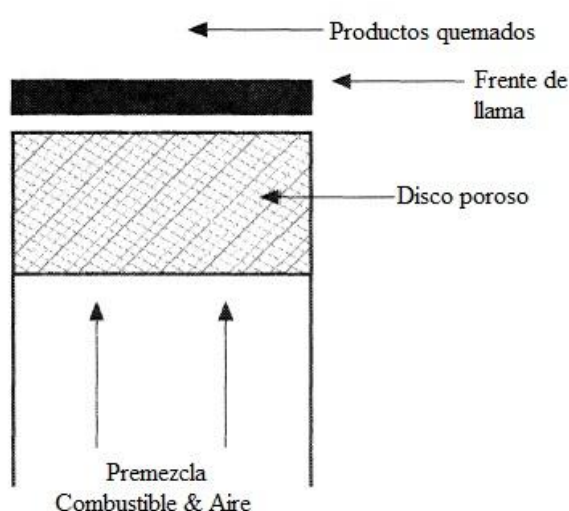


Ilustración 11. Esquema de un quemador de llama plana.

- Quemador de llama plana

La velocidad de combustión se obtiene con estiramiento y número de Markstein nulo, como el perfil de llama es plano, la determinación de la velocidad es más sencilla que en un quemador Bunsen, como refleja la Ilustración 11. Como inconveniente, en este quemador la llama sufre una rápida pérdida de calor que hace necesario que se evalúe este parámetro. Pero por otra parte, es la configuración más sencilla teniendo en cuenta que la llama es totalmente plana, por ello, es también una de las configuraciones más empleadas.

- Llama en contraflujo

En este tipo de dispositivo existen numerosas configuraciones posibles, típicamente, se enfrentan dos chorros, donde uno o dos de ellos pueden ser de premezcla, simple o gemela, como muestra la Ilustración 12 e Ilustración 13. En este ensayo se genera un frente de llama por cada flujo de premezcla que hay, el cual avanza hacia la boquilla que aporta la premezcla con una V_L determinada. Esta velocidad es recogida por un ordenador a través de una cámara que capta la llama gracias a un laser que lo permite.

El enfrentamiento de los dos flujos en sentidos opuestos hace que el perfil de llama se estire y que los productos quemados se disipen por los lados, es decir, por eje 'y' en las siguientes ilustraciones, este estiramiento es un factor característico de esta configuración de los experimentos.

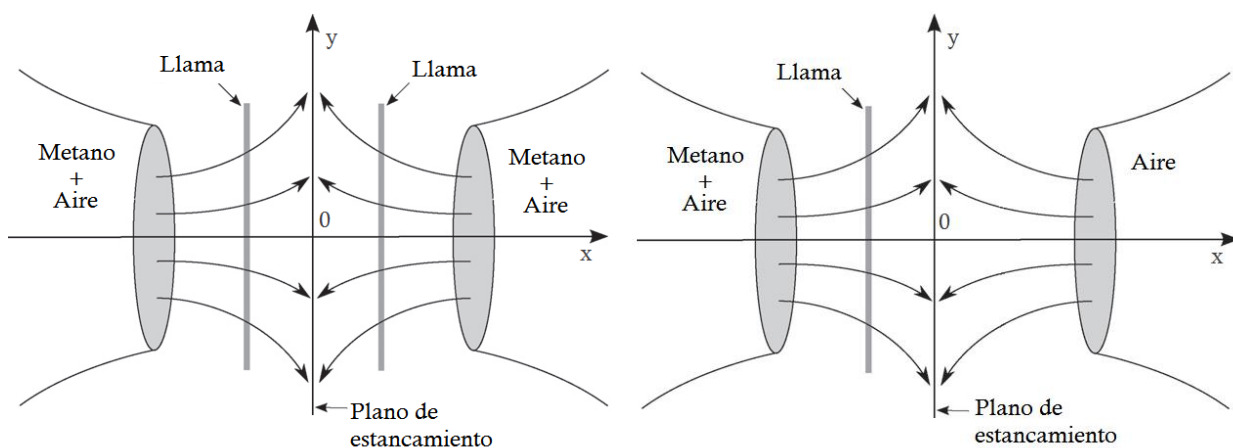


Ilustración 12. Esquema de llama premezclada gemela en contraflujo

Ilustración 13. Esquema de llama premezclada simple en contraflujo

- Llama de expansión esférica

En esta instalación, se fuerza una ignición en punto de una premezcla produciendo el inicio de la combustión y el avance posterior de un frente de llama esférico que avanza desde el punto de ignición en todas las direcciones para alcanzar así toda la mezcla. Es el método empleado en la amplia literatura de Gu et al. [23]

6.1 Estudios previos de la velocidad laminar del metano

La determinación de la velocidad laminar de la llama plana premezclada ha tenido mucho interés a lo largo de la historia, y más desde el punto de vista del metano, CH_4 , combustible que sirve como estudio común y previo para el estudio de otros hidrocarburos de mayor complejidad como pueden ser combustibles como el diesel o la gasolina. Aunque como se ha podido comprobar, la unanimidad a la hora de realizar los mismos ensayos solo se logra en condiciones como $\phi=1$, $P_0=1$ atm, $T_i=300\text{K}$ y para premezclas de CH_4 en aire en flujos propagados libremente, para la cual indicaremos el valor obtenido por cada autor de la literatura observada.

Unos de los investigadores de mayor relevancia en estos estudios es el griego Fokion N. Egolfopoulos, doctor en Ingeniería Mecánica por la Universidad de California en Davis, su investigación se basa en los procesos físicos y químicos de las llamas, estudio de combustibles convencionales y alternativos, formación de contaminantes en llamas y modelización de flujos reactivos entre otros campos. Egolfopoulos cuenta con un gran número de publicaciones en numerosas revistas científicas como *Proceedings of The Combustion Institute* o *Combustion and Flame*, además de varios libros, la mayoría de ellos desarrollados en sus innumerables trabajos con diversas universidades, como en la USC (University of Southern California), en Los Ángeles, ciudad donde reside actualmente y ha trabajado como los últimos 23 años. Pero sus trabajos de colaboración se amplían hasta la NASA, el Departamento de Energía y de Transportes de los EEUU, PSA Peugeot-Citroën y compañías de gas entre otros. [24]

En 1988, Egolfopoulos ya colaboraba con Zhu et al. [25], en la validación de diferentes mecanismos cinéticos basados en limitar el número máximo de carbono, C1 o C2, por medio de resultados experimentales de estabilización de la llama en contraflujo para gases como N_2 , Ar o CO_2 . Mientras que, los dos siguientes años, Egolfopoulos et al. [26] y [27], ampliaron los datos especializándose en la validación del mecanismo C2 en premezclas de aire con diferentes hidrocarburos, principalmente en metano, situando la velocidad de propagación de llama laminar en valores cercanos a 40 cm/s, en contra de la mayoría de los resultados analizados en este proyecto.

En 1994, Van Maaren et al. [28], intentaba validar los resultados obtenidos en una nueva instalación, un quemador de llama plana que evitase los errores de cálculo típicos que podían tener los otros métodos de la época, como el método de contraflujo. Aunque en este método era importante analizar el inconveniente de la mayor pérdida de calor de la llama plana que se obtenía. Con este método obtuvo una velocidad laminar de 38 cm/s aproximadamente

Vagelopoulos et al. [29], documentaban, unos años después, un nuevo quemador de llama plana estabilizada en un quemador de tipo Bunsen con estiramiento negativo, donde se medía la velocidad por medio de un laser Doppler a grandes distancias de la llama, con unos de resultados de entre 37-38 cm/s para la llama estequiométrica.

Hassan et al. [30], en 1998, estudiaba los efectos del estiramiento positivo de la llama en la determinación de la velocidad de llama laminar en condiciones normales de temperatura y para diferentes presiones, con unos resultados de 35 cm/s para la V_L a $\phi=1$.

Por otra parte, desde la Universidad de Leeds, Xiao-Jun Gu et al. [23], desarrolló en el año 2000 numerosos ensayos a diferentes temperaturas y presiones, proporcionando una amplia literatura de resultados de velocidad de propagación de la llama en metano, aunque también compartía estudio con la validación de datos experimentales con iso-octano.

En su método eran importantes los números de Markstein asociados al perfil de llama esférica que ensayaba, de difícil caracterización, pero obtuvo una velocidad de la llama para riqueza unitaria de 36 cm/s. De sus resultados destacaba cierta inestabilidad de la llama a presiones de 10 atm.

Rozenchan et al. [31], aportaban en 2002, el estudio de las llamas a altas presiones (1 - 60 atm), aportando imágenes reales de la morfología de la llama y de las perturbaciones debidas a las altas presiones. Contrastó sus mediciones con los resultados más estándar de parte de la bibliografía usada en este proyecto como los resultados de Gu et al. [23], y estableció el valor de la velocidad laminar en 38,5 cm/s aproximadamente.

Bosschaart et al. [32], obtenía en 2004, una velocidad de propagación laminar de llama estequiométrica en 36 ± 1 cm/s, mediante el método del flujo de calor en una estabilización de llama plana, además añade una gran recopilación de datos de la velocidad de propagación laminar de varios autores para diferentes hidrocarburos.

En 2015, Mathieu et al. [20], en su estudio del CF3I (Halon 13001) como nuevo agente extintor de incendios, mezclado con diferentes hidrocarburos, determinaba la velocidad de propagación de llama del metano en aire en aproximadamente 37.5 cm/s.

A lo largo de los años se han ido mejorando los instrumentos y técnicas de ensayo, lo que permite un afinamiento de los resultados de los problemas de velocidad de propagación de llama premezclada, como muestra la Ilustración 14.

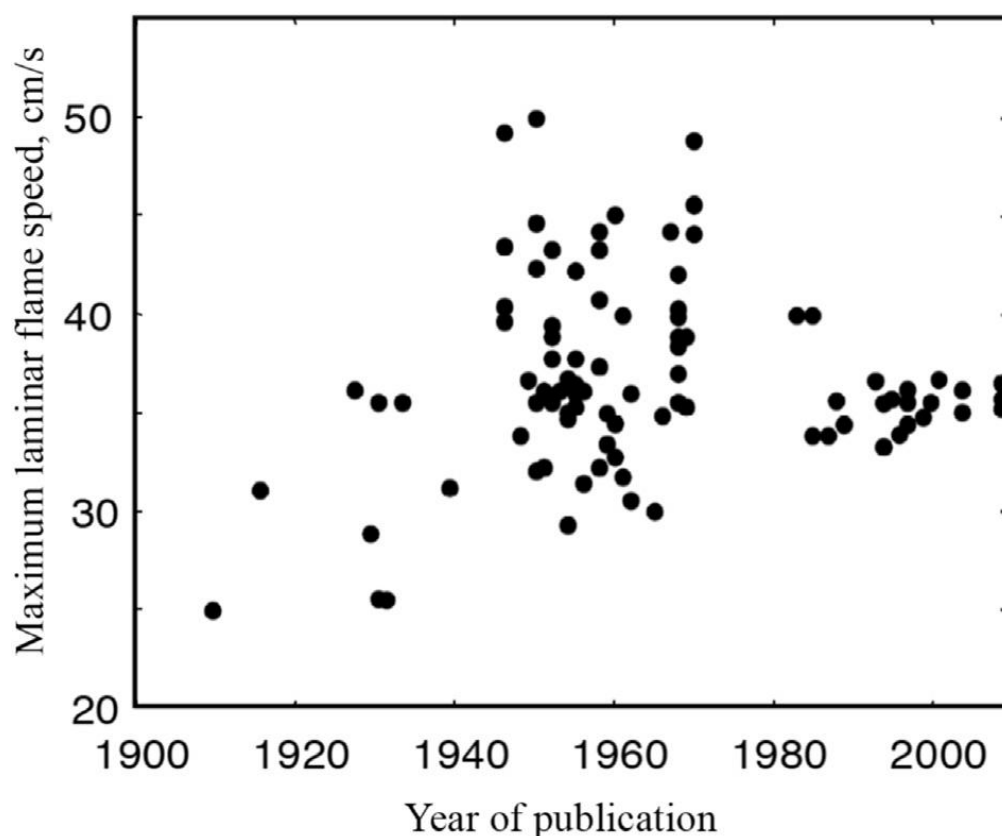


Ilustración 14. Variación de la medición de la velocidad laminar de la llama de CH_4 en aire en función del año de publicación de los experimentos [6].

6.2 Descripción del modelo matemático

Para resolver los cálculos de propagación de llama libre, partiremos de las ecuaciones generales de conservación para ver como Cosilab las resuelve por cada una de las especies y para cada punto del perfil, asumiendo estas hipótesis:

1. Flujo estacionario, ya que nuestro punto de referencia se sitúa en la llama, con lo cual el volumen de control se mueve con ella.
2. Unidimensional, nuestro volumen de control solo se desarrolla a lo largo del eje x, el cual avanza con la llama, como si fuese homogéneo en el eje y.
3. La premezcla es un gas ideal.
4. Aproximación isobárica

$$\frac{\Delta p}{p} \ll 1$$

5. Se desprecia la transferencia de calor por radiación, la barodifusión, ya que es a presión constante, y las fuerzas externas

Ecuación de Continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} = 0$$

- Como es estacionario, la ecuación de continuidad, se reduce a

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial x} = 0$$

Reflejando que la dependencia del producto de la densidad por la velocidad no depende del punto en el que te encuentres de la llama, sino es constante, obteniendo:

$$\rho \cdot u = \rho_{u^1} \cdot V_L = cte$$

Se usará el subíndice i, para referirse a las especies

¹ El subíndice u, hace referencia a la palabra inglesa 'unburned', por lo que la usaremos para referirnos a los gases frescos.

Ecuación de Conservación de las Especies

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho \cdot u \cdot \nabla Y_i = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_i) + w_i$$

- De la ecuación de Conservación de las Especies obtenemos tras eliminar el término no estacionario

$$\rho u \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + w_i$$

Ecuación de Conservación de la Energía

$$\rho C_p \left[\frac{dT}{dt} + u \cdot \nabla T_i \right] = \nabla \cdot (\lambda \nabla T_i) - \sum_{i=1}^I \nabla (j_i \cdot h_i) - \sum_{i=1}^I w_i \cdot h_i + \frac{dp}{dt} + \phi_v + Q_r$$

- De la ecuación de la Energía

$$\rho C_p \left[u \cdot \frac{\partial T_i}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\lambda \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) - \sum_{i=1}^I \frac{\partial (j_i \cdot h_i)}{\partial x} - \sum_{i=1}^I w_i \cdot h_i$$

- Donde el flujo de difusión de la especie i es :

$$j_i = \rho_i V_i = \rho Y_i V_i$$

En este capítulo se usará V_i como la velocidad de difusión de la especie i

- Ley de los gases ideales

$$p_a = \rho R T \sum_{i=1}^I \frac{Y_i}{W_i}$$

$$\frac{p_a}{R} = cte = \rho T \sum_{i=1}^I \frac{Y_i}{W_i} = \rho_u T_u \sum_{i=1}^I \frac{Y_i}{W_i}$$

- La entalpía y calor específico, Cosilab lo calcula con polinomios NASA, como se ha visto anteriormente, donde:

$$\frac{Cp_i}{R} = a_{1i} + a_{2i}T_i^1 + a_{3i}T_i^2 + a_{4i}T_i^3 + a_{5i}T_i^4$$
$$Cp = \sum_{i=1}^I Y_i Cp_i$$
$$h_i(T) = h_i^0 + \int_{T_o}^T Cp_i \cdot dT$$
$$\frac{h_i}{R T_i} = a_{1i} + \frac{a_{2i}T_i^1}{2} + \frac{a_{3i}T_i^2}{3} + \frac{a_{4i}T_i^3}{4} + \frac{a_{5i}T_i^4}{5} + \frac{a_{6i}}{T_i}$$
$$h = \sum_{i=1}^I Y_i h_i$$

Con estas ecuaciones, Cosilab resuelve estos problemas de propagación de llama unidimensional en forma matricial, para obtener así un resultado para cada una de las especies en cada uno de los puntos, donde el tamaño de dicha matriz variará en función de estos parámetros; las especies y el número de puntos.

Obteniendo así los valores de las incógnitas: $\rho, u, Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 \dots Y_I, w, h$ y T , para cada punto del mallado realizado.

6.3 Análisis del mallado

Para poder realizar las simulaciones de propagación de llama pertinentes con el programa Cosilab, necesitamos definir un modelo de solución que sea válido y que permita visualizar toda la información relevante de nuestro volumen de control. Este perfil unidimensional de partida, debe ser suficientemente ancho y detallado para que recoja todos los cambios de los perfiles discretizados de ρ , Y_i , u , w , h y T de la llama. Estas variables se recogerán para los puntos distribuidos por el eje de avance del frente de llama.

El perfil tendrá una forma como los de la Ilustración 15 e Ilustración 16, donde se muestra el aspecto típico de la evolución de la temperatura en función del eje x, generados con el mecanismo de San Diego [3] con unas riquezas de $\phi = 1$ y para unas presiones de 1 y 10 bares respectivamente. Una vez generada una primera solución como esta, partiremos de ella para realizar todas las simulaciones, ya que, generar nuevas soluciones válidas conlleva un alto gasto computacional dada la enorme rigidez numérica del sistema y el pequeño radio de convergencia de los algoritmos. Por ello, es aconsejable partir de otros perfiles con condiciones lo mas similares posibles.

Para definir los perfiles de partida, usaremos el mecanismo de San Diego [3], con unas riquezas de $\phi = [0.5; 1; 1.5]$, y $p = 1$ bar. A este perfil llegaremos a partir del perfil suministrado en las librerías de Cosilab, realizado con el mecanismo de Grimech 3.0 [2] en condiciones similares, ya que generar una solución desde cero, es altamente complicado y costoso, como acabamos de mencionar.

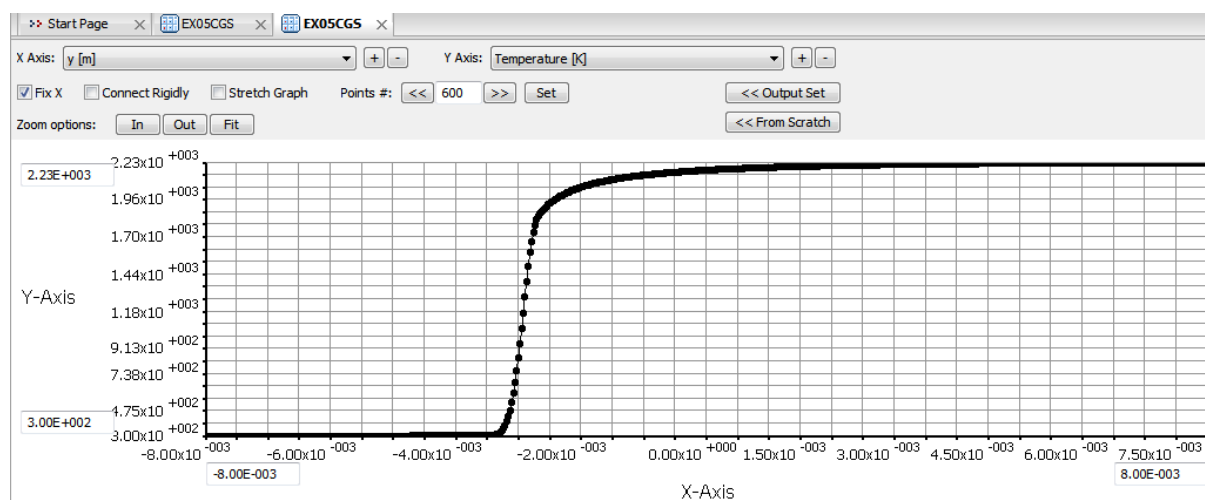


Ilustración 15. Perfil de temperatura en Cosilab para problemas de propagación de llama a $p = 1$ atm.

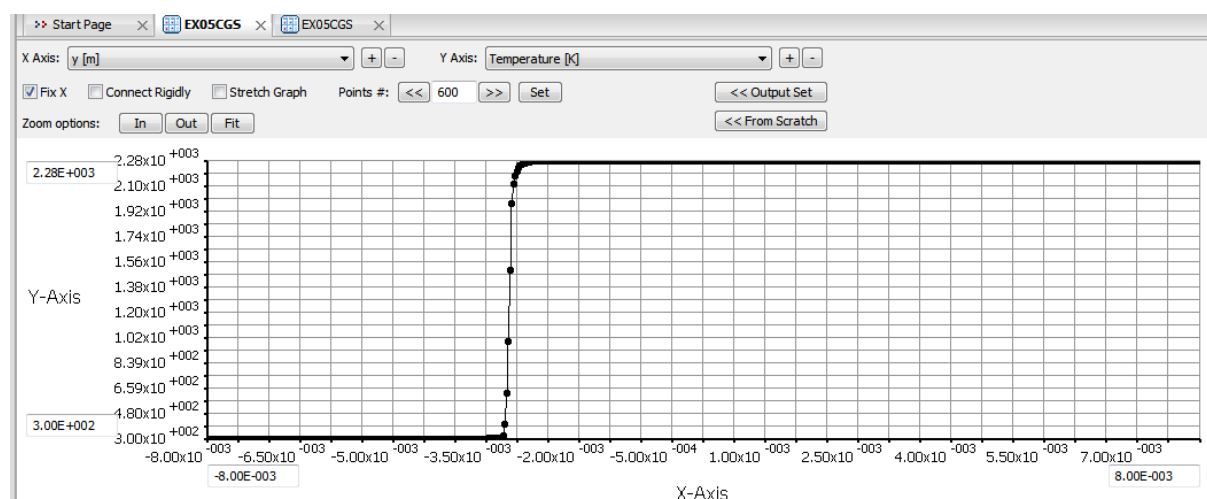


Ilustración 16. Perfil de temperatura en Cosilab para problemas de propagación de llama a $p = 10$ atm.

En el eje x del perfil se representan, las coordenadas espaciales respecto del centro de la llama, para lo cual Cosilab centra la llama de forma automática, aunque se podría fijar en función de la temperatura. Mientras que en el eje vertical se representarán las soluciones correspondientes a cada punto como: densidad, fracciones másicas de cada especie, velocidad, temperatura, entalpía y tasa de liberación de calor.

Para definir un perfil adecuado, necesitamos que aguas arriba y aguas abajo se dé una situación estacionaria, luego, debe ser suficientemente ancho para no dejarse influir por una zona transitoria en la que las diversas variables mencionadas puedan continuar sufriendo cambios. Por otra parte, el perfil debe tener un número suficientemente grande de puntos para que recoja los datos de forma relevante y no se pierda información de la evolución de las propiedades y funciones en la zona transitoria.

A continuación, analizaremos la influencia de las características en nuestro mallado:

- Espaciado.
- Mallado.

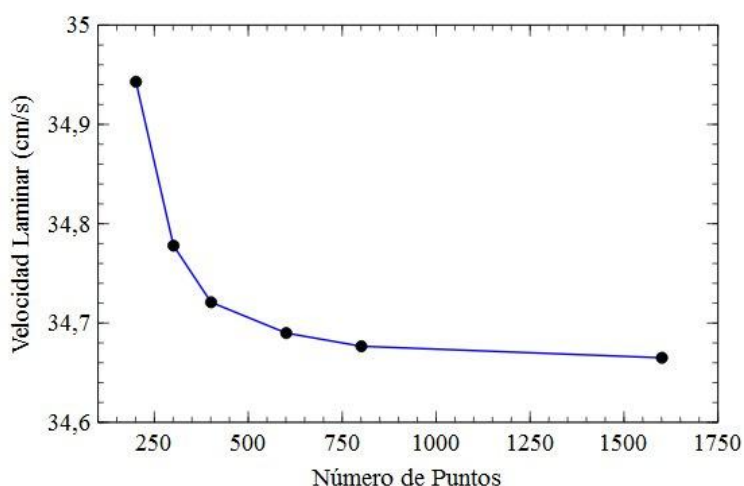
6.3.1 Espaciado del mallado

En primer lugar, calculamos la velocidad laminar del frente de llama, V_L , para una riqueza $\phi=1$ y una malla de $[-8, +8]$ mm, que estará cerca del centro del frente de la llama como se ha indicado anteriormente, en el cual variaremos el número de puntos distribuidos de forma uniforme, siendo:

- N, número de puntos en la malla.
A mayor cantidad, más definido está el volumen de control.
- V_L , velocidad laminar.

N (Puntos)	Velocidad Laminar (cm/s)
1601	34.6650
801	34,6766
601	34,6899
401	34,7209
301	34,7779
201	34,9429

Tabla 4. V_L en función del mallado.



Gráfica 20. Velocidad laminar en función del tamaño de mallado.

De estos resultados, observamos que su valor depende del tamaño de la malla de forma exponencial, donde cada mallado tiene un error asociado debido a la precisión de este y de los métodos de cálculo empleados. Para cuantificar el valor exacto de la velocidad para este método y medir la precisión de los valores obtenidos para elegir un mallado con precisión aceptable, realizaremos una discretización del error.

Para el caso de este problema, en el que nuestra solución depende de una rejilla o mallado, podemos recurrir a una discretización del error mediante la extrapolación de Richardson [33]:

$$R(e) = f'(e) - D = k \cdot e^n$$

Para $R(x)$ como error de truncamiento para un mallado concreto, debido a los cálculos con series de Taylor que realiza Cosilab entre otros factores, $f'(x)$ el valor obtenido para cada mallado, D como el valor exacto y el ajuste del error sigue la forma de una constante k multiplicada por el espaciado elevado a un exponente n , que representa el orden del error del método de cálculo; reflejando como se desvía el resultado en función de tamaño del mallado. En nuestro problema se corresponde con:

$$Error = Vl - Vl_{real} = k \cdot \Delta x^n$$

En este ajuste exponencial, nuestras incógnitas son Vl_{real} , k y n en un ajuste de los datos de tipo exponencial, que resolveremos en el capítulo 6.3.3, por el método de mínimos cuadrados mediante el programa Matlab, debido a la complejidad de la resolución.

Pero para la resolución de estos tres parámetros en Matlab, necesitamos unas estimaciones de los valores. Estas estimaciones, las obtendremos de los resultados provisionales de eliminar una incógnita, por lo cual, definimos el valor de Vl_{real} como la velocidad laminar del último punto obtenido. La definiremos así provisionalmente, porque aunque debería ser el valor más cercano a la solución exacta del problema simulado, también tiene un error asociado que no se tiene en cuenta al asumirlo como resultado verdadero:

$$Vl_{p.real} = Vl_{N=1601} = 34,6650 \text{ cm/s}$$

Ahora analizaremos la forma del error y el orden provisional del error del método:

$$Error = Vl - Vl_{p.real} = k \cdot \Delta x^n$$

Tomando logaritmos, logramos una ecuación lineal de la cual podemos obtener el orden del error del método de cálculo aproximado (n) del programa Cosilab en este tipo de simulaciones, mediante la pendiente de la línea de tendencia lineal.

$$\log(Error) = \log(Vl - Vl_{real}) = \log(k \cdot \Delta x^n)$$

$$\log(Error) = \log(Vl - Vl_{real}) = \log(k) + n \cdot \log(\Delta x)$$

El espaciado Δx , se calcula como:

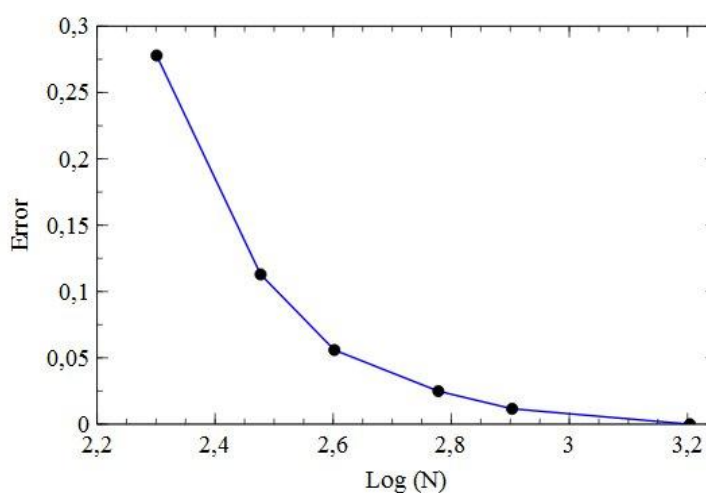
$$\Delta x = \frac{16 \text{ mm}}{N - 1}$$

Calculando los datos para el ajuste:

N	Log N	V _L	V _L Prov. Real	Error	Δx	Log Δx	Log Error
1601	3.20411998	34.6650	34.665	0	0.01	-2	0
801	2.90308999	34.6766	34.665	0.0116	0.02	-1.69897	-1.93554201
601	2.77815125	34.6899	34.665	0.0249	0.026666667	-1.57403127	-1.60380065
401	2.60205999	34.7209	34.665	0.0559	0.04	-1.39794001	-1.25258819
301	2.47712125	34.7779	34.665	0.1129	0.053333333	-1.27300127	-0.94730606
201	2.30103	34.9429	34.665	0.2779	0.08	-1.09691001	-0.55611145

Tabla 5. Datos para el ajuste del error en función de dos variables.

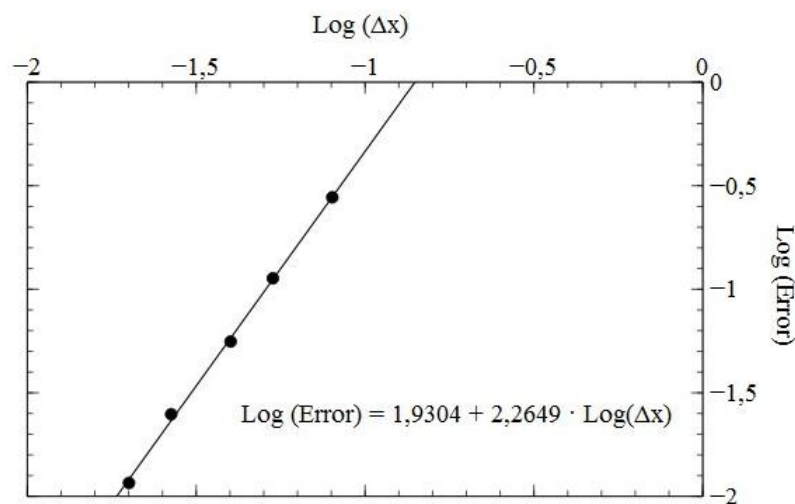
Representando el error en función del logaritmo del número de puntos, observamos en la Gráfica 21 como según aumentamos el número de puntos disminuimos el error de forma asintótica, ya que se acercaría al 0 si no hubiésemos tenido que elegir el valor para 1601 puntos como verdadero para estimar el error de cálculo del programa.



Gráfica 21. Estimación del error de velocidad laminar en función del logaritmo del tamaño de malla.

Representando los resultados obtenidos, obtenemos la ecuación del ajuste mostrada en la:

$$\log(\text{Error}) = \log(k) + n \cdot \log(\Delta x)$$



Gráfica 22 . Representación logarítmica del error en función del espaciado.

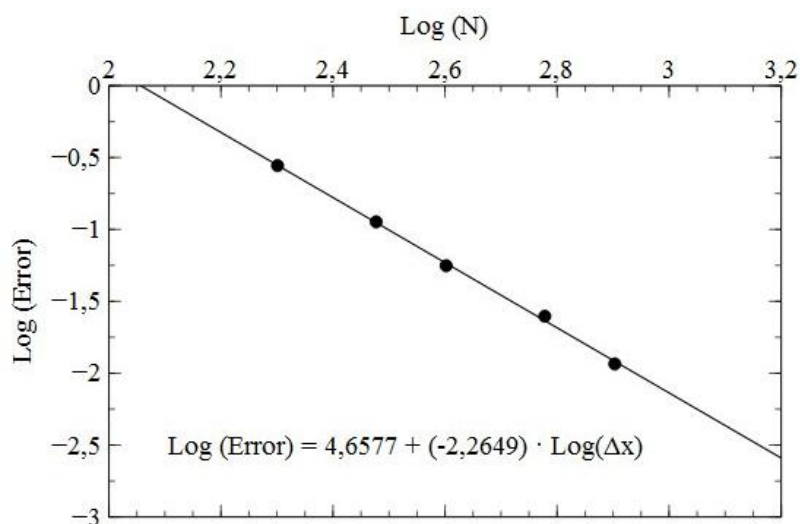
$$\text{Error} \underset{\Delta x \rightarrow 0}{\sim} (\Delta x)^{2,2649}$$

$$k = 85.1922 \quad n = 2,2649$$

Si hubiésemos representado el error en función del número de puntos (N):

$$N \cong \frac{16 \text{ mm}}{\Delta x}$$

$$\log(\text{Error}) = [\log(k) + n \cdot \log(16)] - n \cdot \log(N)$$



Gráfica 23. Representación logarítmica del error en función del espaciado

6.3.2 Tamaño del dominio

A continuación, vamos a estimar el dominio mínimo, a lo largo del eje perpendicular al frente de llama, que debemos considerar para que la solución se pueda aceptarse como válida. Por ello, variaremos el tamaño total del dominio manteniendo un espaciado fijo, y tomando el origen del dominio siempre respecto del mismo punto de referencia.

El espaciado elegido, tras el análisis del apartado anterior es de $N = 601$ puntos, para un dominio de $[-8, +8]$ mm, lo cual supone

$$\Delta x = \frac{\text{Tamaño dominio}}{N - 1} = \frac{16 \text{ mm}}{600} = 0.0266 \text{ mm/espaciado}$$

Manteniendo el espaciado indicado se obtienen unos valores de velocidad laminar en función del tamaño del dominio que se representan a continuación para las riquezas principales $\phi=1$, $\phi=0,5$ y $\phi=1,5$.

– Riqueza $\phi=1$

Tamaño dominio (mm)	Velocidad Laminar (cm/s)
32	34.6963
28	34.7265
24	34.7504
20	34.7390
16	34.7601
12	34.7056
8	34.7036
4	34.7020
3	34.7363
2.5	34.8498
2	35.2175

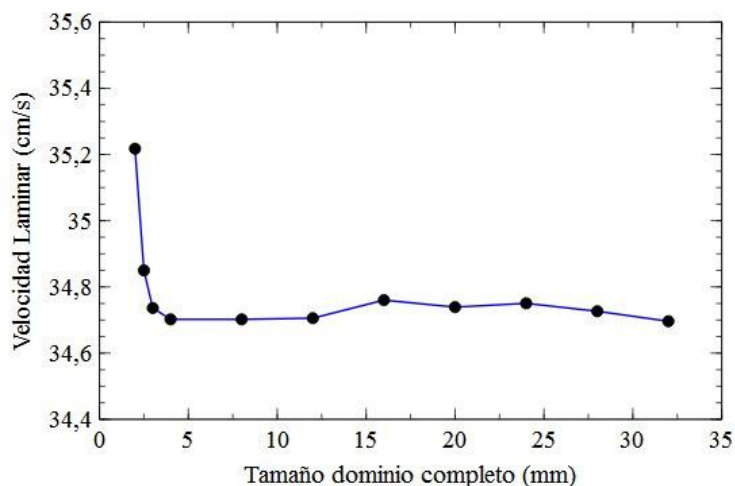


Tabla 6. V_L en función del dominio para $\phi=1$

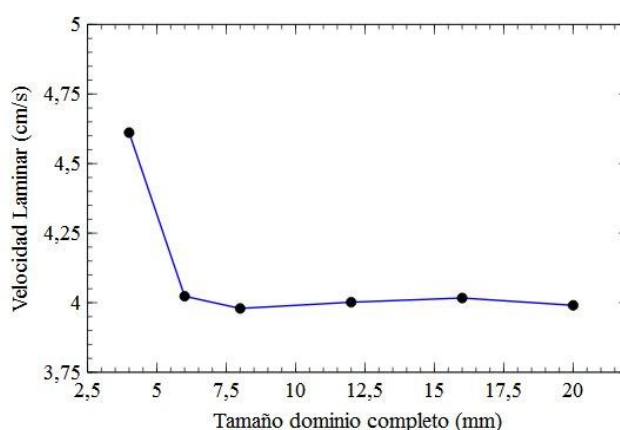
Gráfica 24. Ajuste de V_L en función del dominio para $\phi=1$

Con los datos obtenidos, aceptaremos como válidos los resultados de un dominio mayor que 4 mm para $\phi=1$, ya que recogen toda la zona transitoria del problema.

– Riqueza $\phi=0,5$

Tamaño dominio (mm)	Velocidad Laminar (cm/s)
20	3.9906
16	4.0169
12	4.0017
8	3.9794
6	4.0232
4	4.6112

Tabla 7. V_L en función del dominio para $\phi=0.5$



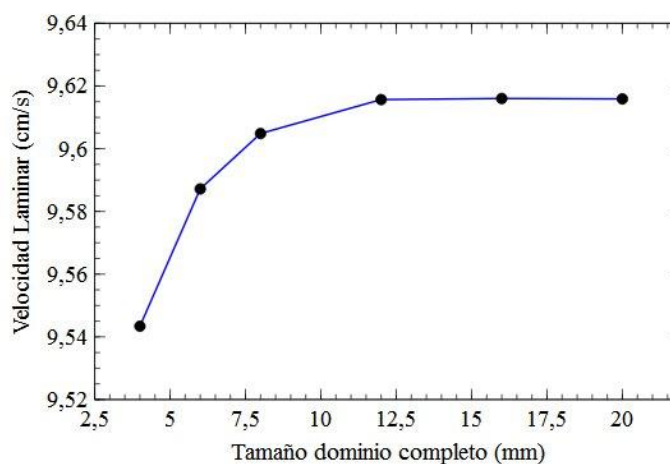
Gráfica 25. Ajuste de V_L en función del dominio para $\phi=0.5$.

De la misma forma, aceptaremos como válidos, los resultados de un dominio mayor que 8 mm para $\phi=0.5$.

– Riqueza $\phi=1,5$

Tamaño dominio (mm)	Velocidad Laminar (cm/s)
20	9.6159
16	9.6160
12	9.6157
8	9.6048
6	9.5872
4	9.5434

Tabla 8. V_L en función del dominio para $\phi=1.5$



Gráfica 26. Ajuste de V_L en función del dominio para $\phi=1.5$.

Donde también será válido el primer dominio en el cual el resultado se hace constante, como el dominio de 12 mm en este caso.

Con estos tres dominios, nos podríamos quedar con el mayor, de 12mm y equivalente a $[-6,+6]$ mm, pero para evitar problemas de aumento de la zona transitoria con los cambios de presión, usaremos el dominio de 16 mm, $[-8,+8]$ mm, para que nos valga para todas las simulaciones.

6.3.3 Determinación del valor exacto de la velocidad laminar para los casos del análisis del mallado.

Aprovechando los resultados del estudio del mallado realizado en el apartado 6.3.1, utilizaremos la extrapolación de Richardson para obtener el valor de V_l exacto.

Para el cálculo exacto de la velocidad laminar usaremos un ajuste de mínimos cuadrados con los valores obtenidos con el programa Cosilab. El cálculo por mínimos cuadrados se va a realizar con el programa Matlab, que minimizará la expresión que relaciona el valor experimental con el verdadero más un error asociado basándonos en las simulaciones y en los órdenes de magnitud calculados anteriormente:

La función a la cual se ajustan los datos experimentales es la siguiente:

$$V_l = V_{l0} + k\Delta x^n$$

Donde V_{l0} es el valor exacto, y V_l es el valor obtenido para un mallado del espaciado Δx , k una constante, y n el orden del error del método usado. De los cuales desconocemos los valores exactos de estas tres incógnitas V_{l0} , k , y n .

La función a minimizar será:

$$F(y_o, a, n) = \sum_{i=1}^6 [y_i - (y_o + ax_i^n)]^2$$

Donde y_o , a y n valores constantes a hallar

$$\text{Valor exacto de la velocidad laminar} = y_o = V_{l0}$$

$$\text{Constante} = a = k$$

$$\text{Orden de precisión del método} = n$$

Con la notación de nuestro problema:

$$F(V_{l0}, k, n) = \sum_{i=1}^p [V_l - (V_{l0} + k\Delta x^n)]^2$$

Para el caso de riqueza $\phi=1$, los valores V_l y Δx , serán en forma de vectores con los datos obtenidos en las diferentes simulaciones:

Velocidades obtenidas en función del espaciado

Espaciado

$$y_i = V_l = \begin{pmatrix} 34.6650 \\ 34.6766 \\ 34.6899 \\ 34.7209 \\ 34.7779 \\ 34.9429 \end{pmatrix} [cm/s] \quad x_i = \Delta x = \begin{pmatrix} 0.01 \\ 0.02 \\ 0.026666667 \\ 0.04 \\ 0.053333333 \\ 0.08 \end{pmatrix}$$

Además, para el cálculo de las incógnitas, necesitamos unos valores estimados de su orden, los cuales hemos mostrado como obtener en el apartado 6.3.1, y que para el caso de riqueza estequiométrica son:

$$V_{l0} = 34.665 \text{ cm/s}$$

$$k = 85.1922$$

$$n = 2,2649$$

A continuación, se muestran los códigos para el cálculo en Matlab para $\phi=1$, y también para $\phi= 0.5$ y $\phi= 1.5$, para las cuales también se ha realizado un proceso como el anterior.

Riqueza 1

>> %Definimos el vector Velocidad laminar V_l con los resultados para su correspondiente número de puntos en el vector N

$N = [1600 ; 800 ; 600 ; 400 ; 300 ; 200];$

$V_l = [34.6650 ; 34.6766 ; 34.6899 ; 34.7209 ; 34.7779 ; 34.9429];$

$Ax = [0.01 ; 0.02 ; 0.026666667 ; 0.04 ; 0.053333333 ; 0.08];$

%Definimos la ecuación a minimizar para hacer el método de mínimos cuadrados

format compact

format long

xdata = Ax;

ydata = V_l ;

%Función para calcular la suma de los residuos para unos valores dados de p_1 , p_2 y p_3

fun = @(p) sum((ydata - (p(1)+p(2)*xdata.^p(3))).^2);

%Valores iniciales

pguess = [34.665,85.1922,2.2649];

%Optimización de la función

[p,fminres] = fminsearch(fun,pguess)

%Resultado

$p =$

34.663264238006320 75.941354523847849 2.218802075442338

fminres =

1.286502202271749e-005

Donde los resultados son:

$y_o = V_{l0}$	$a = k$	n
34.663264238006320 cm/s	75.941354523847849	2.218802075442338

Realizando los mismos pasos previos para las demás riquezas continuamos con:

Riqueza 0,5

%Definimos el vector Velocidad laminar V_l con los resultados para su correspondiente número de puntos en el vector N

```
N = [1600 ; 800 ; 600 ; 400 ; 300 ; 200];
```

```
V_l = [3.98649;3.9865000;3.9867200;3.9872500;3.9875100;3.9888500];
```

```
Ax= [ 0.01 ; 0.02 ; 0.026666667 ; 0.04 ; 0.053333333 ; 0.08];
```

```
format compact
```

```
format long
```

```
xdata = Ax;
```

```
ydata = V_l;
```

%Función para calcular la suma de los residuos para unos valores dados de p1, p2 y p3

%Function to calculate the sum of residuals for a given p1, p2 and p3

```
fun = @(p) sum((ydata - (p(1)+p(2)*xdata.^p(3))).^2);
```

%Valores iniciales

%starting guess

```
pguess = [3.98,0.1203,1.587];
```

%Optimización de la función

%optimise

```
[p,fminres] = fminsearch(fun,pguess)
```

```
p =
```

```
3.986295091855236 0.125232508034952 1.548676168991182
```

```
fminres =
```

```
4.482656901544687e-008
```

Riqueza 1,5

%Definimos el vector Velocidad laminar V_l con los resultados para su correspondiente número de puntos en el vector N

```
N = [1600 ; 800 ; 600 ; 400 ; 300 ; 200];
```

```
V_l = [9.6153;9.6156;9.6157;9.6163;9.6185;9.6220];
```

```
Ax= [ 0.01 ; 0.02 ; 0.026666667 ; 0.04 ; 0.053333333 ; 0.08];
```

```
format compact
```

```
format long
```

```
xdata = Ax;
```

```
ydata = V_l;
```

%Función para calcular la suma de los residuos para unos valores dados de p1, p2 y p3

%Function to calculate the sum of residuals for a given p1, p2 and p3

```
fun = @(p) sum((ydata - (p(1)+p(2)*xdata.^p(3))).^2);
```

%Valores iniciales

%starting guess

```
pguess = [9.615,0.67,1.87];
```

%Optimización de la función

%optimise

```
[p,fminres] = fminsearch(fun,pguess)
```

```
p =
```

```
9.615116510310696 1.403114693303303 2.101152274530365
```

```
fminres =
```

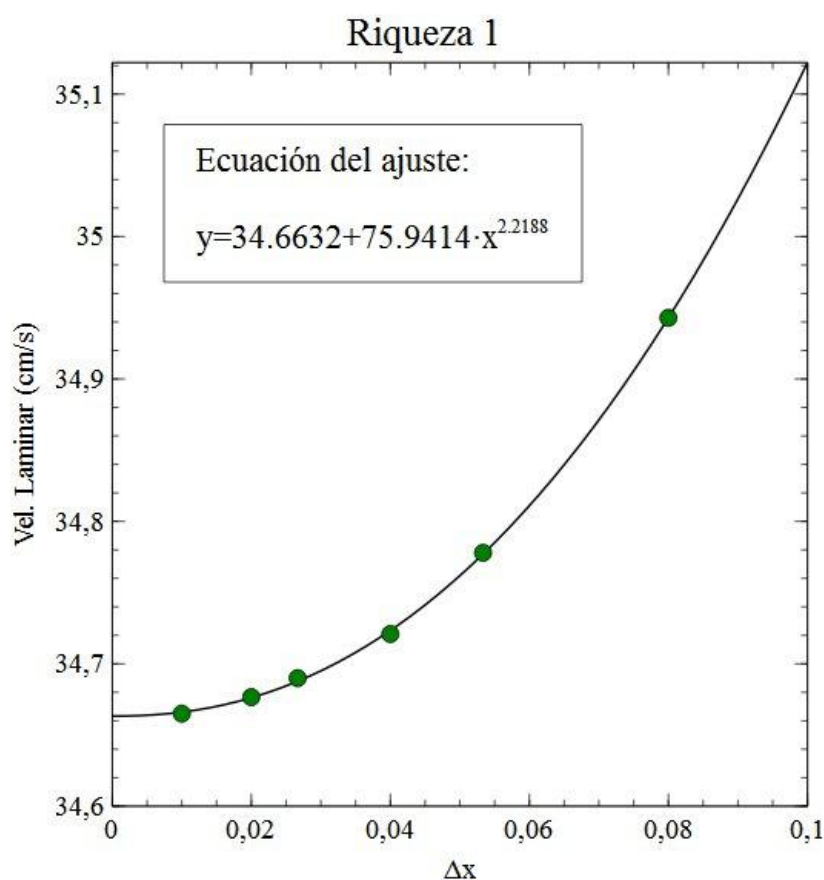
```
4.020327410463400e-007
```


Cuadro Resumen

<i>Riqueza</i>	<i>0.5</i>	<i>1</i>	<i>1.5</i>
Velocidad Laminar	3.98629	34.66326	9.61511
K	0.12523	75.94135	1.40311
n	1.54867	2.21880	2.10115

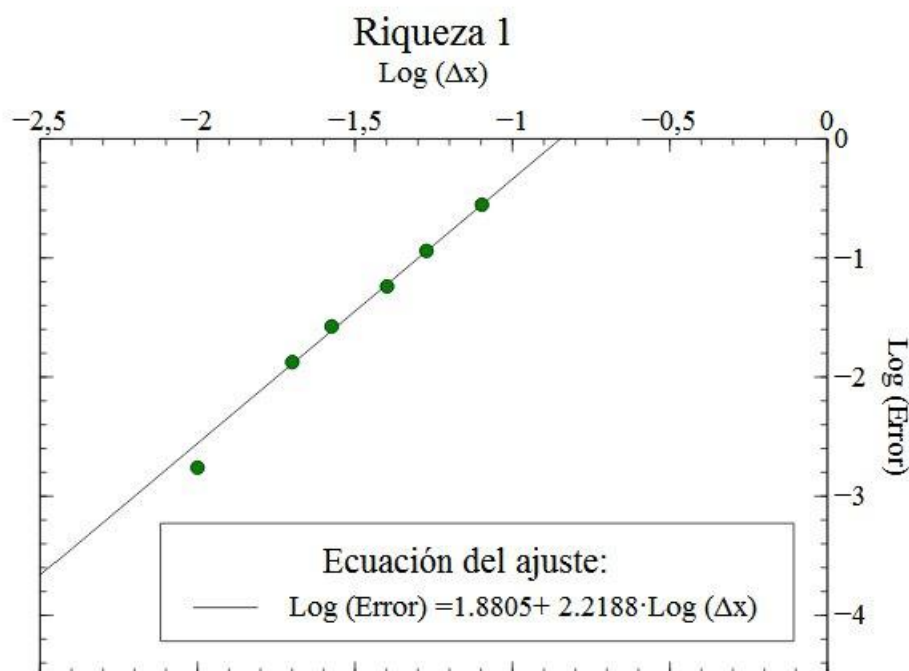
Con estos resultados obtenidos por Matlab, podemos estimar el tamaño de los errores a partir de la velocidad real para cada una de las 3 riquezas comprobadas. A continuación representamos el ajuste obtenido para riqueza estequiométrica en la obtención de la velocidad laminar exacta.

Para la llama de riqueza estequiométrica, representada en la Gráfica 27, el error que asumiremos con el mallado elegido es de un orden de ± 0.04 cm/s, lo que es medio milímetro por segundo, un error suficientemente pequeño como para poder aceptar el mallado con espaciado $\Delta x = 0.0266 \frac{mm}{espaciado}$ como válido.



Gráfica 27. Ajuste por mínimos cuadrados de la velocidad laminar para $\phi=1$.

En la Gráfica 28, mostramos el ajuste del error de método de cálculo de Cosilab, que se representa en la pendiente, como ya hemos visto anteriormente:



Gráfica 28. Representación logarítmica del error en función del error real

Si tomamos el orden del error obtenido para $\phi=1$, $n=2.2188$, es consistente con que Cosilab tenga un algoritmo de resolución de orden 2, en el cual, el error varía de forma cuadrática con respecto al espaciado:

$$\text{Error Cosilab} \underset{\Delta x \rightarrow 0}{\sim} (\Delta x)^2$$

Este proceso completo se ha realizado también para $\phi=0.5$ y $\phi=1.5$, para poder determinar correctamente un mallado y estimar el valor verdadero de la llama con este mecanismo y para estas riquezas.

Por otra parte, para los cambios de mecanismos, temperatura, y presión, que son los cambios que modifican el tamaño de la zona no estacionaria del perfil, se ha ido comprobando la validez de las soluciones controlando que el dominio y mallado siguiesen siendo válidos. Este proceso no ha sido tan exhaustivo para cada cambio como el de determinación del mallado debido a la extensión de los cálculos que se han hecho, pero garantizan que el volumen de control es suficientemente grande y detallado.

6.4 Resultados obtenidos para velocidad laminar

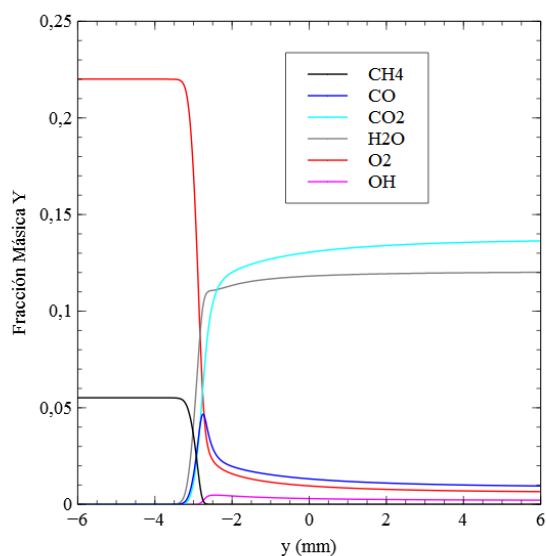
En los resultados de los problemas de llamas libremente propagadas, las soluciones son unidimensionales, luego, los resultados se representan en función de una coordenada espacial x , situada en la dirección de avance de la llama. Podremos apreciar así la evolución de las fracciones másicas de las especies existentes a lo largo del eje x , partiendo de unos gases frescos de metano y aire, que en el frente de llama desaparecen y dan lugar a la formación de nuevas especies derivadas de ellos.

Las especies mayoritarias son representados en la Gráfica 29, entre las cuales se encuentra el monóxido y dióxido de carbono, agua, oxígeno o grupos hidroxilo, mientras que, en la Gráfica 30 se representan otros grupos minoritarios o especies intermedias. Estas especies minoritarias tienen su principal protagonismo en el frente de llama, pero vuelven a tener concentraciones casi nulas al llegar a la zona de los productos, siendo los principales el oxígeno monoatómico, hidrógeno y grupos metilo, entre otros.

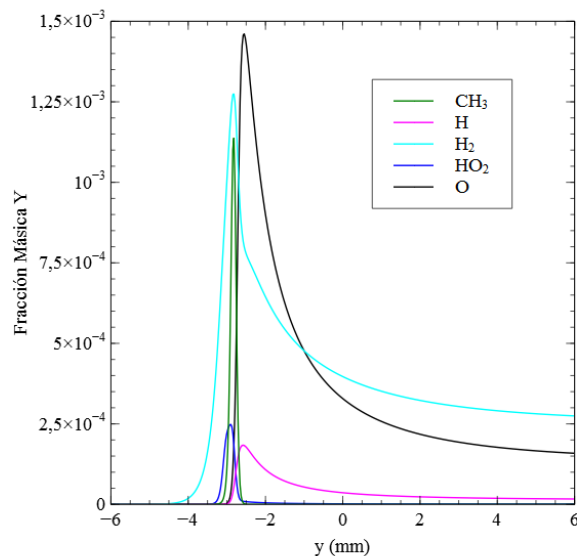
Los datos de la Gráfica 29, Gráfica 30, Gráfica 31 y Gráfica 32 han sido simulados para una mezcla de CH_4 y Aire ($X_{\text{O}_2}=0.21$, $X_{\text{N}_2}=0.79$), a una temperatura de gases frescos de 300K, presión de 1 atm y riqueza $\phi = 1$, según el mecanismo de San Diego 2014-10-04 [3].

Como hemos visto en los cálculos de problemas de propagación de llama, según la ecuación de continuidad, el múltiplo de la velocidad y la densidad, se mantiene constante en cada punto, como se puede comprobar a partir de la Gráfica 31, donde se representan la densidad de la mezcla, que cae en picado en el momento de la combustión, y la velocidad de los gases, que aumenta repentinamente al llegar al frente de llama.

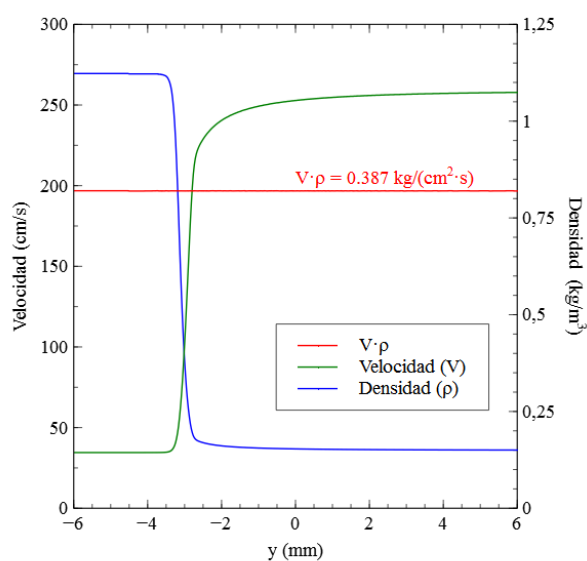
Por otra parte, en la Gráfica 32, podemos observar el brusco aumento de temperatura que se da en el centro de la llama, donde tienen lugar la mayoría de las reacciones, produciéndose un salto en la temperatura de 300K a 2225K en un pequeño espacio, mientras que el valor de la densidad de la mezcla cae en picado, como ya habíamos representado.



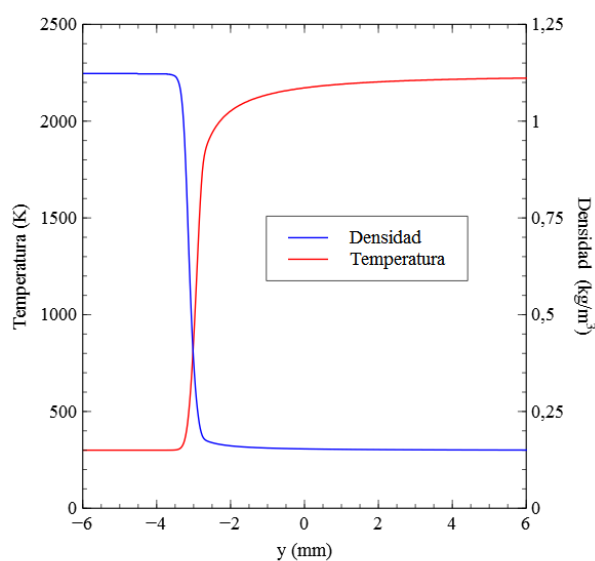
Gráfica 29. Evolución de las especies mayoritarias en una llama premezclada.



Gráfica 30. Evolución de las especies minoritarias en una llama premezclada.



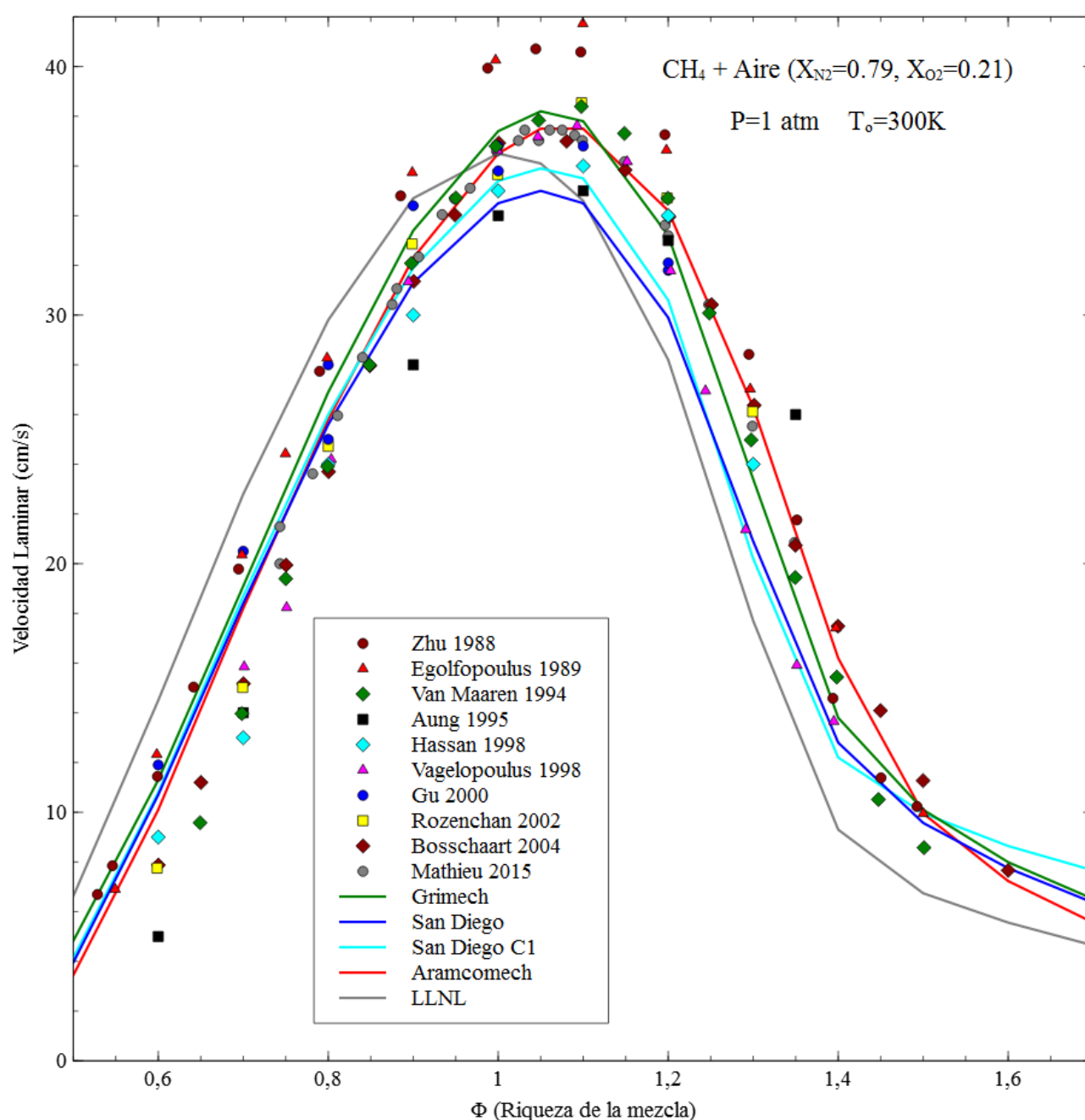
Gráfica 31. Evolución de la velocidad y la densidad en una llama premezclada.



Gráfica 32. Evolución de la velocidad y la temperatura en una llama premezclada.

A continuación, representaremos los resultados experimentales obtenidos en comparación con los mecanismos cinéticos que hemos usado en las simulaciones.

La siguiente gráfica muestra los valores de velocidad laminar para una mezcla de metano (CH_4) en aire ($79\% \text{ N}_2 + 21\% \text{ O}_2$) en un rango de riqueza, ϕ [0.5-1.7] con unas condiciones normales, temperatura de partida a $T_i = 300 \text{ K}$ y una presión atmosférica, $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Gráfica 33. Velocidad laminar para $p = 1 \text{ atm}$

En la *Gráfica 33* se pueden apreciar numerosos resultados basados en las condiciones más estándar de simulación de llamas para el metano. En ellos, disponemos de la colección de resultados experimentales recopilados, que son representados en forma de puntos de diferente forma y color; mientras que, por otra parte, disponemos de los resultados de las simulaciones numéricas que hemos realizado con el programa Cosilab, con los diferentes mecanismos probados representados por líneas.

Entre los resultados disponemos de los experimentos realizados por Zhu et al. 1988 [25], Egolfopoulos et al. 1989 [26], Van Maaren et al. 1994 [28], Aung et al. 1995 [34], Hassan et al. 1998 [30], Vagelopoulos et al. 1998 [29], Gu et al. 2000 [23], Rozenchan et al. 2002 [31], Bosschaart et al. 2004 [32] y Mathieu et al. 2015 [20]. En ellos se aprecia que a excepción de los resultados más antiguos, realizados por Zhu y Egolfopoulos en varias publicaciones, [25] y [26], que posicionan la velocidad laminar del metano en riqueza estequiométrica en 40 cm/s, los demás mecanismos muestran una alta concordancia entre ellos.

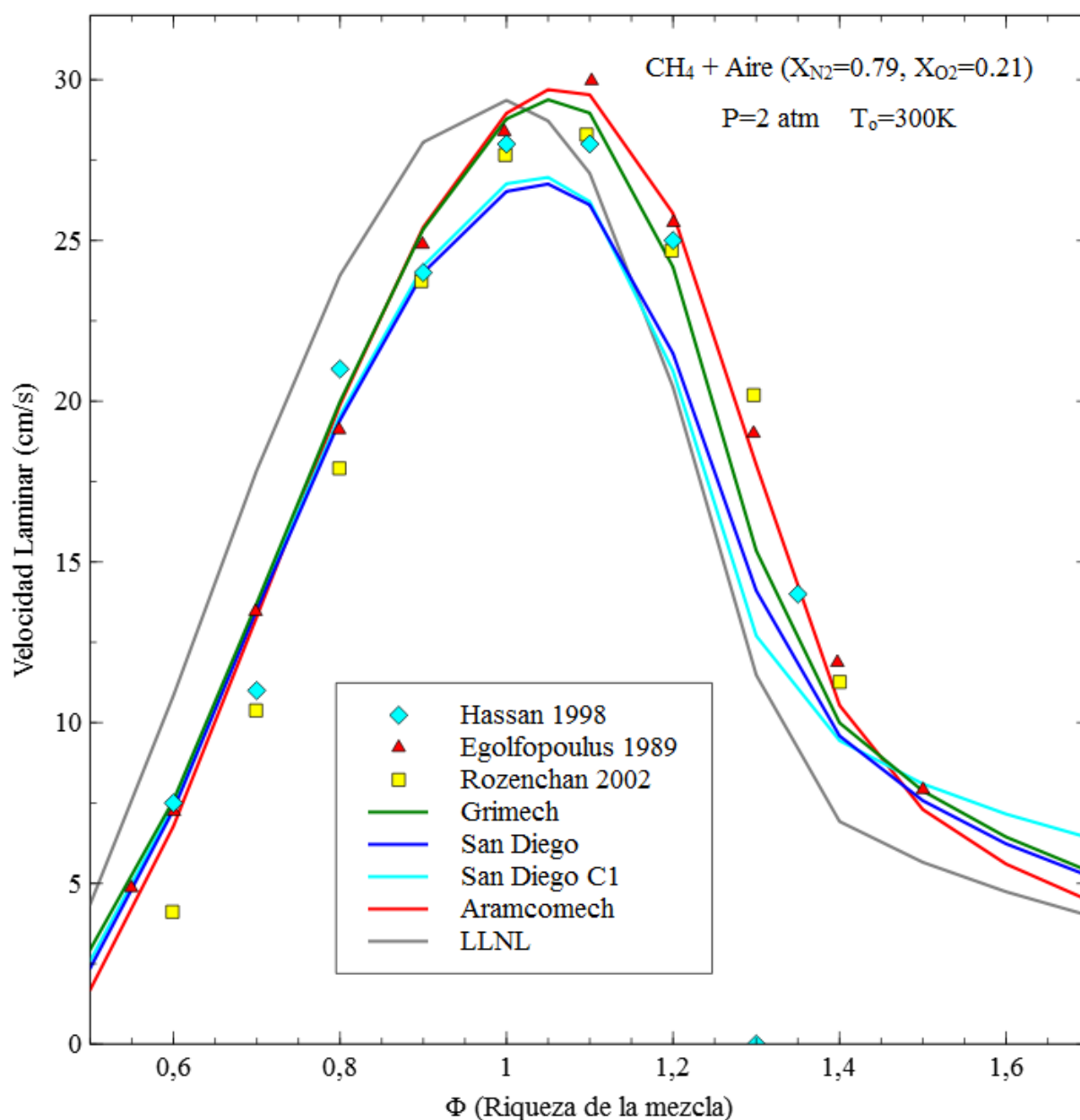
En la zona pobre, todos los mecanismos, a excepción de LLNL [4], muestran unos resultados semejantes. Aunque se aprecian valores superiores en los experimentos de los estudios de Zhu y Egolfopoulos et al. ([25] y [26]), y Gu et al. [23] a lo que se acercan más los resultados de Lawrence Livermore National Laboratory [4], que aún así se alejan considerablemente del resto de los experimentos.

Para la zona estequiométrica, la dispersión de puntos se corresponde principalmente con los resultados de los mecanismos de Aramcomech [5] y Grimech [2], con unas velocidades V_L de 36-37 cm/s, frente a los mecanismos de San Diego completo y C1 [3], proporcionan unas velocidades máximas de 34-35 cm/s. Por su parte, LLNL [4] refleja unos resultados diferentes a las otras dos tendencias indicadas, aunque alcanza una velocidad laminar máxima de 36 cm/s, pero con el punto máximo de V_L para una riqueza de $\phi=1$, mientras que los otros mecanismos alcanzan todos su punto máximo a una riqueza ligeramente rica, de $\phi=1.05$.

De la zona rica, podemos destacar, que aunque los mecanismos tienen cierta dispersión entre ellos, la nube de puntos experimentales los cubre a todos con mayor o menor cercanía, excepto al mecanismos de LLNL [4], que se queda por debajo de todos los resultados. Mientras que Vagelopoulos 1998 [29] se ajusta más a los mecanismos de San Diego [3], los demás se encuentran más cerca de Aramcomech [5] y en menor medida de Grimech [2].

En la Gráfica 34, se ha representado la curva V_L - ϕ aumentando la presión a 2 atm, ante lo cual observamos como los valores de la velocidad para todos los puntos son

inferiores respecto a los obtenidos a presión atmosférica, bajando para la riqueza estequiométrica de 35-38 cm/s a 26-30 cm/s con esta disminución de la presión.



Gráfica 34. Velocidad laminar para $p = 2 \text{ atm}$

En este caso, los resultados tienen una tendencia similar a los obtenidos a presión atmosférica. Se parte de un valor máximo para $\phi=1.05$ y al alejarse de este valor, la velocidad disminuye tanto a riquezas mayores y menores, aunque para LLNL [4], el máximo se encuentra en $\phi=1$.

Este último mecanismo vuelve a mostrar unos resultados de tendencia similar a los demás mecanismos, pero desplazados hacia la zona pobre. De este mecanismo, sorprende que a pesar de ser el segundo más extenso de los ensayados, tenga tanta discrepancia en los resultados con los demás mecanismos empleados.

Por su parte, Aramcomech [5] y Grimech [2], vuelven a indicar una velocidad máxima de la llama mayor, en concordancia con LLNL [4], de aproximadamente 30cm/s, mientras que los mecanismos cinéticos de San Diego [3] solo alcanzan los 27cm/s.

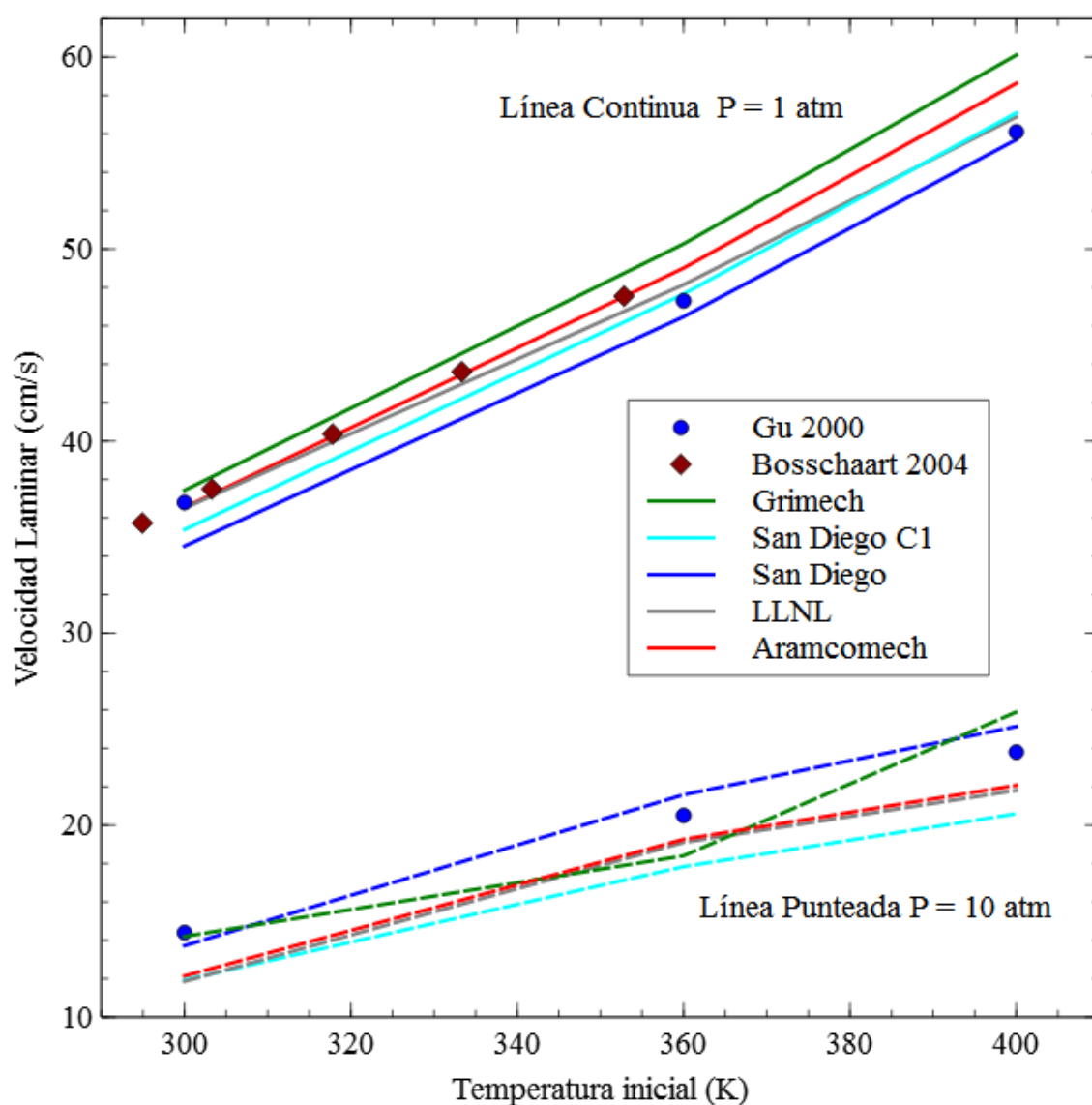
Por otra parte, los resultados experimentales, se ajustan mejor al mecanismo de Aramcomech [5], aunque en la zona estequiométrica, los resultados de Hassan et al. [30], y Rozenchan et al. [31], se sitúan entre las dos tendencias que marcan los mecanismos. Los resultados obtenidos en la instalación de Egolfopoulos et al. [26], muestran unos valores superiores a los demás experimentos.

En la Gráfica 35, podemos observar la evolución de la velocidad laminar en función de la temperatura, donde se puede apreciar como al aumentar la temperatura provocamos un crecimiento de la velocidad laminar V_L , cuyo crecimiento se observa que es más pronunciado a presiones menores.

En cuanto a los resultados simulados y experimentales, observamos que en este caso, no se produce mucha dispersión entre los mecanismos, ni siquiera con el de LLNL [4], que se queda en valores intermedios entre los otros, al igual que los resultados experimentales, donde Bosschaart et al. [32], muestra una total coincidencia con Aramcomech [5]; mientras que Gu et al. [23], se mantiene cerca de todos los mecanismos debido a su tendencia menos marcada.

Para el caso concreto del mecanismo de Grimech [2], en los resultados a una presión de 10 atm, se aprecia una tendencia diferente a los demás mecanismos y no lineal, aunque dentro de los márgenes marcados por los demás resultados.

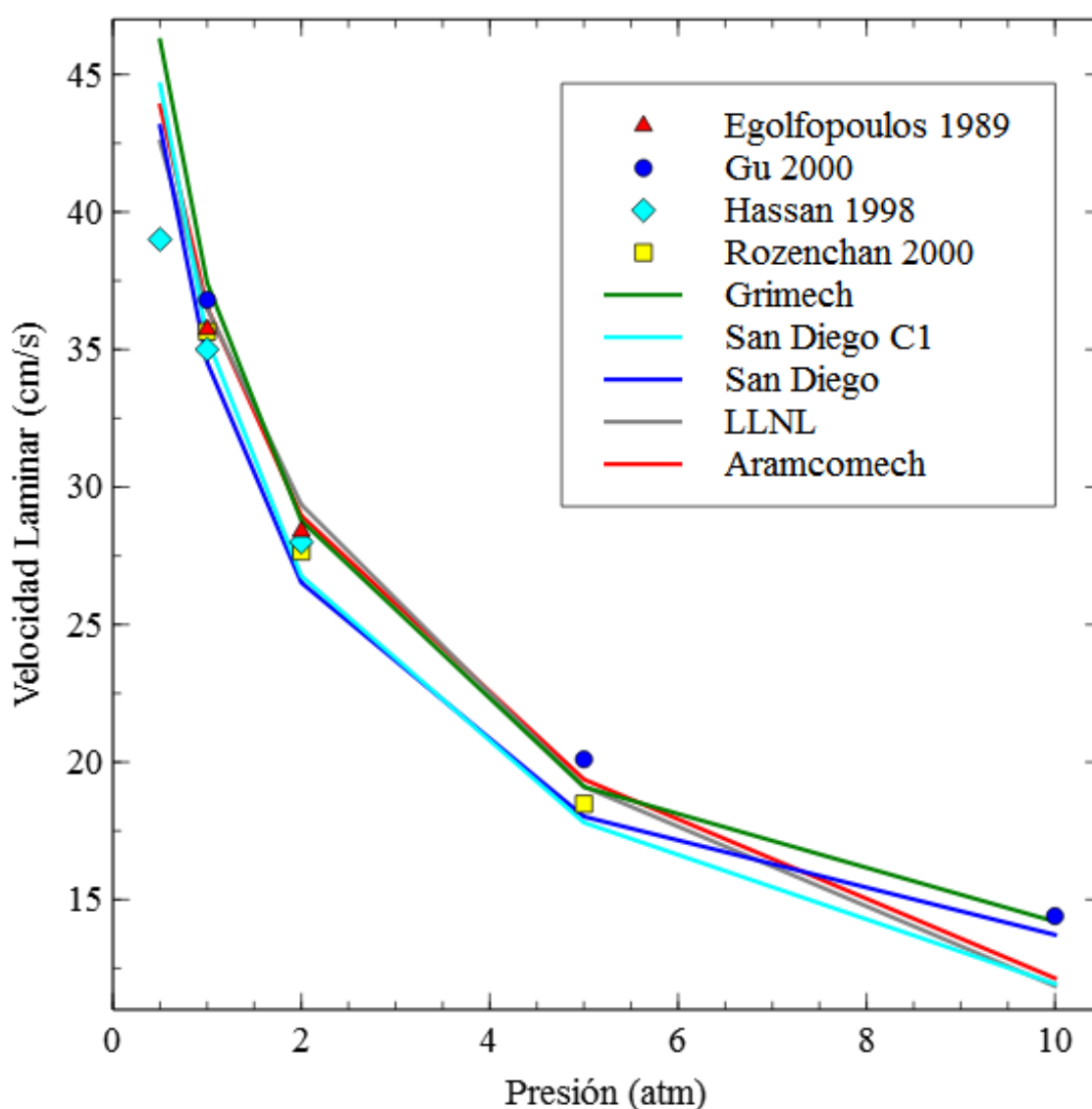
La composición seguirá siendo una mezcla de metano (CH_4) en aire (79% N_2 +21% O_2) de riqueza estequiométrica.



Gráfica 35. Velocidad laminar en función de la temperatura inicial

Respecto al comportamiento de la velocidad de propagación de llama laminar en función de la presión, podemos observar en la Gráfica 36 una tendencia exponencial, que refleja como a baja presión (cercanas a la presión atmosférica), la velocidad laminar de propagación de la llama, V_L , se reduce rápidamente al aumentar ligeramente la presión, mientras que a altas presiones (cercanas a 10 atm), esta variación se hace más progresiva y lenta.

Para todos los resultados, los mecanismos y experimentos muestran gran cercanía, aunque se vuelven a apreciar, dos tendencias, marcadas por los mecanismos de San Diego (Completo y C1) [3], y otra marcada por los demás mecanismos, en algunas ocasiones se mezclan. Los resultados experimentales se sitúan entre los resultados de los mecanismos, a excepción de los resultados de Gu et al. [23], que muestran unos valores superiores a los demás resultados.



Gráfica 36. Velocidad Laminar en función de la presión.

6.5 Tiempos de simulación

Una de las virtudes del programa de simulación, es que puedes implementar los mecanismos que se están desarrollando y evaluar la validez y conveniencia de su uso o no, en función de su precisión en la solución y del gasto computacional entre otros parámetros. La elección de un mecanismo debe basarse en la precisión de los resultados deseados para el tipo de aplicación, y en el tiempo disponible para el cálculo.

Esta gran ventaja de poder elegir un mecanismo u otro, permite el ahorro de tiempo con un mecanismo más corto que otro para una solución similar, dentro de un margen de error o de dispersión asumible, en función de si el resultado es simplemente estimable o exacto.

Por esta razón, hemos analizado y recogido en la Tabla 9, los tiempos medios de cálculo para los diferentes problemas, casos y mecanismos. Para cada mecanismo, además, se especifican dos parámetros relacionados con el tamaño del problema; el número de especies y el número de reacciones, que guardan una estrecha relación con los tiempos de cálculo y con la rigidez numérica; esto supone una mayor dificultad en la convergencia de la solución, y por lo tanto, mayor tiempo invertido en la realización de los cálculos, que son factores importantes a la hora de valorar las ventajas y desventajas de los resultados.

Los datos temporales que se muestran son promedios aproximados, basados en numerosos experimentos en las mismas condiciones.

TIEMPOS DE CÁLCULO	TIPO	San Diego C1	San Diego	Grimech	LLNL	Aramcomech
Especies	-	23	50	53	146	253
Reacciones	-	89	247	325	662	1542
Cambio de Riqueza	Estacionario	[30-60] s	[3-5] min	[3-5] min	[10-20] min	[4-5] h
	No estacionario	[7-10] min	[25-30] min	[40-50] min	[6-8] h	[19-20] h
Cambio de Presión	Estacionario	[30-60] s	-	-	-	-
	No estacionario	[5-8] min	[40-50] min	[60-70] min	[7-9] h	[22-23] h
Cambio de Temperatura	Estacionario	[20-40] s	[2-4] min	[3-5] min	[20-25] min	[50-70] min

Tabla 9. Tiempos aproximados de simulación mediante Cosilab para diferentes mecanismos.

7 CONCLUSIONES

A lo largo del desarrollo de este proyecto hemos llegado a algunas conclusiones interesantes, que se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Todos los mecanismos probados reproducen bien las tendencias observadas en los experimentos, bien sea de autoignición o bien de propagación de llamas premezcladas, ya que se sitúan dentro de una banda de error no muy grande.
2. En términos de precisión, Aramcomech [5] se ajusta muy bien a los resultados experimentales tanto para los problemas de autoignición como para los de velocidad laminar, lo que aporta alta fiabilidad dicho mecanismo. Mientras que, San Diego [3] se ajusta muy bien para autoignición y Grimech [2] lo hace, sin embargo, para velocidad laminar.
3. Introduciendo consideraciones de corte computacional, San Diego Completo [3], Grimech [2], y San Diego C1 [3] ofrecen unos resultados comparables a los de Aramcomech [5], pero con unos tiempos de procesado de menos de una décima parte y un gasto computacional notablemente inferior, por lo que, San Diego (Completo y C1) y Grimech son igualmente válidos siendo más económicos.
4. Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL [4], a pesar de ser un mecanismo muy completo en cuanto a cantidad de reacciones y extensión de datos, ofrece resultados que podemos considerar dentro de los márgenes de error, pero que parecen ser menos precisos que los proporcionados por otros mecanismos en todos los tipos de problemas y con unos elevados tiempos de cálculo.
5. Respecto a la cinética de San Diego C1 [3], podría ser adecuada para la mayoría de las aplicaciones, ya que comparada con San Diego las variaciones son pequeñas, esto permitiría que San Diego pueda ser mejorado a través de la cinética C1.

Aunque también hemos podido observar como en algunos experimentos concretos de ignición, la cinética para especies de más de un carbono parece jugar un papel importante, como se pudo observar en la Gráfica 10, donde San Diego Completo mostraba unos resultados razonables, pero el mismo mecanismo reducido a cinética C1 junto con Grimech y LLNL, muestran resultados anómalos e incoherentes.

6. Cosilab es una herramienta robusta y eficiente que permite trabajar con cinéticas muy grandes de forma adecuada, si bien, en algunas de ellas es preciso realizar un pre-procesado manual de los ficheros de datos que resulta costoso e inconveniente.
7. Cosilab, por otra parte, proporciona pequeñas variaciones en las soluciones de algunos problemas de velocidad laminar de la llama, ya que para un mismo problema puede haber diferencias en los resultados en función del perfil de partida, lo que hace que no sea adecuado para un análisis fino como el planteado en el Capítulo 6.3. Cabe decir, que la magnitud de estas diferencias no es de un orden de magnitud muy relevante.
8. Se ha realizado una búsqueda, análisis y selección de resultados experimentales, donde hemos comprobado que existe aún una dispersión importante en los resultados disponibles en la literatura, y poca homogeneidad en cuanto a las condiciones en que se realizan los mismos, lo cual dificulta la comparación entre ellos y el refinado de los modelos teóricos
9. Este estudio reduce algunas de las incertidumbres existentes en cuanto a la cinética, en la línea de trabajo del grupo de mecánica de Fluidos de la UC3M.

8 TRABAJOS FUTUROS

A continuación se describirán unas posibles líneas de investigación para seguir ampliando el estudio y detalle de este proyecto fin de grado:

- Chequear estas cinéticas en otras configuraciones diferentes; como pueden ser las llamas de difusión o llamas de premezcla mediante el método de chorros opuestos sometidas a estiramiento.
- Obtener una cinética mínima que reproduzca satisfactoriamente la combustión del metano en problemas típicos de ingeniería.
- Desarrollar cinéticas reducidas a partir de esa cinética mínima por medio de hipótesis de estado estacionario y de equilibrio parcial en el análisis, con el fin de reducir aún más los tiempos de cálculo.
- Simulación real de alguno de los problemas analizados en este trabajo, con el fin de obtener unos resultados experimentales propios y analizar también las variables más influyentes en estos experimentos.

9 PRESUPUESTO

El desarrollo de este proyecto conlleva una serie de recursos de todo tipo que evaluaremos a continuación de la forma más objetiva posible.

Hay que destacar que se han usado entre la literatura numerosos artículos de revistas de divulgación científica de prestigio, cuyos artículos suponen un coste considerable, pero difícilmente cuantificable. Aunque en este caso no ha sido necesario ningún desembolso, gracias a la suscripción de la Universidad Carlos III a páginas de divulgación de dichos recursos como Science Direct y Springer Link.

Concepto	Precio/Unidad	Tiempo	Precio
Horas trabajo ingeniero	28 €/h	450 h	12,600 €
Licencia Software Cosilab	1316 €/año	1 año	1,316 €
Red internet	35 €/mes	6 meses	210 €
Ordenador	720€/3 años	6 meses	120 €
Total			14,246 €

Tabla 10. Presupuesto final del proyecto.

El presupuesto total de este proyecto asciende a la cantidad de:

CATORCE MIL DOSCIENTOS CUARENTA Y SEIS EUROS

José Alberto Vitores Pérez

10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. B. Brucart, Gas natural: características, distribución y aplicaciones industriales, Editores Tecnicos Asociados S.A., 1987.
- [2] G. P. Smith y D. M. Golden, «GRI-Mech 3.0. Mechanism,» [En línea]. Available: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
- [3] Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego, «Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications,» 4 Octubre 2014. [En línea]. Available: <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>.
- [4] N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A. M. Vincitore, M. J. Castaldi y S. M. Senkan, «Lawrence Livermore National Laboratory Mechanism (LLNL),» [En línea]. Available: https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-ch4.
- [5] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed y H. J. Curran, «Saudi Aramco Mechanism Release,» 2013. [En línea]. Available: http://www.nuigalway.ie/c3/Mechanism_release/frontmatter.html.
- [6] F. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Juc, K. Kohse-Höinghaus y C. Law, «Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry,» *Progress in Energy and Combustion Science*, p. 32, 2014.
- [7] «Rotexo GmbH & Co. KG,» [En línea]. Available: <http://www.rotexo.com/cms/index.php>.
- [8] N. Peters y B. Rogg, Reducen kinetic mechanisms for applications in combustion systems, Springer-Verlag, 1993.
- [9] L. Russell y G. A. Adebisi, Termodinámica clásica, Addison-Wesley Iberoamericana, 1997.
- [10] H. Liu, H. Zhang, Z. Shi, H. Lu, G. Zhao y B. Yao, «Performance Characterization and Auto-Ignition Performance of a Rapid Compression Machine,» *Energies*, vol. 7, pp. 6083-6104, 2014.

- [11] C. H. Osorio, A. J. Vissotski, E. L. Petersen y M. S. Mannan, «Effect of CF₃Br on C₁–C₃ ignition and laminar flame speed: Numerical and experimental evaluation,» *Combustion and Flame*, vol. 160, p. 1044–1059, 2013.
- [12] «<http://www.slickpalm.com/que-es-un-tubo-de-choque/>,» [En línea].
- [13] C. J. Aul, W. K. Metcalfe, S. M. Burke, H. J. Curran y E. L. Petersen, «Ignition and kinetic modeling of methane and ethane fuel blends with oxygen: A design of experiments approach,» *Combustion and Flame*, vol. 160, p. 1153–1167, 2013.
- [14] Y. Zhang, Z. Huang, L. Wei, J. Zhang y C. K. Law, «Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures,» *Combustion and Flame*, vol. 159, p. 918–931, 2012.
- [15] D. J. S. a. C. T. Bowman, «An Experimental and Analytical Study of Methane Oxidation Behind Shock Waves,» *Combustion & Flame*, vol. 14, p. 11, 1970.
- [16] E. L. Petersen, D. F. Davison y R. K. Hanson, «Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures,» *Combustion and flame*, vol. 117, pp. 272-290, 1999.
- [17] F. A. Williams, «Reaction Mechanisms for Methane Ignition».
- [18] J. Huang, P. Hill, W. Bushe y S. Munshi, «Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: experiments and modeling,» *Combustion and Flame*, vol. 136, p. 25–42, 2004.
- [19] B. C. Walker, «Shock-tube investigation of ignition delay times of blends of methane and ethane with oxygen,» B.S. University of Tennessee, Tennessee, 2000.
- [20] O. Mathieu, J. Goulier, F. Gournel y M. Mannan., «Experimental study of the effect of CF₃I addition on the ignition delay time and laminar flame speed of methane, ethylene, and propane,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, p. 2731–2739, 2015.
- [21] U. Burke, K. P. Somers, P. O'Toole, C. M. Zinner, N. Marquet y G. Bourque, «An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures,» *Combustion and Flame*, vol. 162, p. 315–330, 2015.
- [22] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed y H. J. Curran, «A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C₁–C₂ Hydrocarbon and Oxygenated Fuels,» *Wiley Online Library*, 2013.

- [23] X. J. Gu, M. Z. H. M. Lawes y R. Woolley, «Laminar Burning Velocity and Markstein Lengths of Methane–Air Mixtures,» *Combustion and flame*, vol. 121, pp. 41-58, 2000.
- [24] F. N. Egolfopoulos, «Fokion N. Egolfopoulos,» [En línea]. Available: http://poli.usc.edu/~fokionegolfopoulos/CFRL_USC_Website/F.N._Egolfopoulos_Homepage.html.
- [25] D. L. Zhu, F. N. Egolfopoulos y C. K. Law, «Experimental and numerical determination of laminar flame speeds of methane/(Ar, N₂, CO₂)-air mixtures as function of stoichiometry, pressure, and flame temperature.,» *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, vol. 22, pp. 1537-1545, 1988.
- [26] F. N. Egolfopoulos, P. Cho y C. K. Law, «Laminar Flame Speeds of Methane-Air Mixtures Under Reduced and Elevated Pressures,» *Combustion and flame*, vol. 76, pp. 375-391, 1989.
- [27] F. N. Egolfopoulos, D. L. Zhu y C. K. Law, «Experimental and numerical determination of laminar flame speeds: mixtures of C₂-hydrocarbons with oxygen and nitrogen.,» *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, vol. 21, pp. 471-478, 1990.
- [28] A. V. Maaren, D. Thung y L. P. H. D. Goey, «Measurement of Flame Temperature and Adiabatic Burning Velocity of Methane/Air Mixtures,» *Combustion Science and Technology*, vol. 96, pp. 327-344, 1994.
- [29] C. M. Vagelopoulos y F. N. Egolfopoulos, «Direct experimental determination of laminar flame speeds,» *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*, vol. 27, p. 513–519, 1998.
- [30] M. I. Hassan, K. T. Aung y G. M. Faeth, «Measured and Predicted Properties of Laminar Premixed Methane/Air Flames at Various Pressures,» *Combustion and flame*, vol. 115, p. 539–550, 1998.
- [31] G. Rozenchan, D. L. Zhu, C. K. Law y S. D. Tse, «Outward propagation, burning velocities, and chemical effects of methane flames up to 60 atm,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, p. 1461–1469, 2002.
- [32] K. Bosschaart y L. d. Goey, «The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method,» *Combustion and Flame*, vol. 136, pp. 261-269, 2004.
- [33] J. H. Ferziger y M. Perić, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Tercera ed., Springer, 2002, p. 431.

- [34] K. T. Aung, K. T. L. M. A. Ismail y G. M. Faeth, «Response to Comment by S. C. Taylor and D. B. Smith on "Laminar Burning Velocities and Markstein Numbers of Hydrocarbon / Air Flames",» *Combustion and flame*, vol. 102, pp. 526-530, 1995.
- [35] J. M. Simmie, «Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels,» *Progress in Energy and Combustion Science*, nº Progress in Energy and Combustion Science 29 (2003) 599–634, p. 36, 2003.
- [36] N. Peters, *Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion*, R. Aachen, Ed., Aachen, 1992.
- [37] P. S. Veloo, Y. L. Wanga, F. N. Egolfopoulos y C. K. Westbrook, «A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames,» *Combustion and Flame*, vol. 157, p. 1989–2004, 2010.
- [38] E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. C. T. Faravelli, A. Kelley y C. Lawb, «Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, pp. 468-501, 2012.
- [39] J. Herzler and C. Naumann, «Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0% to 100% at different pressures,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, p. 213–220, 2009.
- [40] H. Yamashita, J. Kasahara, Y. Sugiyama y A. Matsuo, «Visualization study of ignition modes behind bifurcated-reflected shock waves,» *Combustion and Flame*, vol. 159, p. 2954–2966, 2012.
- [41] P. Sabia, M. d. Joannon, A. Picarelli y R. Ragucci, «Methane auto-ignition delay times and oxidation regimes in MILD combustion at atmospheric pressure,» *Combustion and Flame*, vol. 160, p. 47–55, 2013.
- [42] M. A. Boumehdi, S. A. Stepanyan, P. Desgroux y G. Vanhove, «Ignition of methane- and n-butane-containing mixtures at high pressures by pulsed nanosecond discharge,» *Combustion and Flame*, nº Combustion and Flame xxx (2014) xxx–xxx, p. 14, 2014.
- [43] D. Bongartz y A. F. Ghoniem, «Chemical kinetics mechanism for oxy-fuel combustion of mixtures of hydrogen sulfide and methane,» *Combustion and Flame*, vol. 162, p. 544–553, 2015.
- [44] S. R. Turns, *An introduction to combustion*, McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS,

1996.

[45] F. A. Williams, Combustion Theory, The Benjamin / Cummings Publishing Company, 1985.

[46] «Global Methane Initiative,» [En línea]. Available:
<https://www.globalmethane.org/about/methane.aspx>.

[47] «U.S. Environmental Protection Agency,» [En línea]. Available:
<http://www.epa.gov/globalmethane>.

ANEXO I: Lista de Símbolos

k	Constante de velocidad de reacción
A	Constante de Arrhenius
E_a	Energía de activación
R	Constante Universal de los gases
T	Temperatura
c_p	Calor específico a presión constante
c_v	Calor específico a volumen constante
$a_1, a_2, a_4, a_5, a_6, a_7$	Constantes de las propiedades termodinámicas
H, h	Entalpía ²
S, s	Entropía ²
ϵ	Profundidad del pozo de potencial de Lennard-Jones
k_B	Constante de Boltzman
μ	Momento dipolar
α	Polarizabilidad,
Z_{rot}	número de colisión rotacional
Y_i	Fracción másica de la especie i
m	Masa
X_i	Fracción molar de la especie i
n	Número de moles
W_i	Masa molecular de la especie i

² En minúscula representa para el valor específico, es decir, partido por la masa.

W	Masa promedio
Φ	Riqueza o dosado relativo
$[C]$	Concentración molar
V, v	Volumen ³
ρ	Densidad
G, g	Energía libre de Gibbs ³
U, u	Energía interna ³
p	Presión
Q, q	Calor ³
μ	Potencial químico
v, v'	Coeficientes estequiométricos
t	Tiempo
x	Coordenada espacial del eje x
y	Coordenada espacial del eje y
V_L	Velocidad laminar de la llama
w	Tasa de producción de masa
j	Difusividad
D	Difusividad másica
λ	Conductividad térmica de la mezcla
ϕ_v	Esfuerzos viscosos
Q_r	Calor de radiación
r	Velocidad de reacción
τ	Tiempo de autoignición

*Se usará el subíndice i, para referirse a las especies, y el subíndice k para las reacciones

³ En minúscula representa para el valor específico, es decir, partido por la masa.

ANEXO II: Lista de Gráficas

Gráfica 1. Temperatura de equilibrio en función de T_0 y p .	24
Gráfica 2. Especies en el equilibrio a diferentes riquezas de metano en aire.	25
Gráfica 3. Fracción másica del dióxido de carbono en el equilibrio para diferentes condiciones iniciales.	26
Gráfica 4. Fracción másica del monóxido de carbono en el equilibrio para diferentes condiciones iniciales.	27
Gráfica 5. Evolución de las especies mayoritarias y temperatura en la ignición ST.	30
Gráfica 6. Evolución de las especies minoritarias y temperatura en la ignición ST.	31
Gráfica 7. Definición del tiempo de retardo a la ignición en un tubo de choque [14].	33
Gráfica 8. Tiempos de retardo a la ignición en función de la presión.	40
Gráfica 9. Tiempos de retardo a la ignición en función de la riqueza.	41
Gráfica 10. Comparativa mezcla 1 con experimentos de Mathieu et al. [20] y Osorio et al. [11].	43
Gráfica 11. Comparativa mezcla 2 con experimentos de Mathieu et al. [20].	44
Gráfica 12. Comparativa mezcla 3 con experimentos de Mathieu et al. [20].	44
Gráfica 13. Comparativa mezcla 4 a presiones de 10 y 44 atm, con experimentos de Burke et al. [21].	45
Gráfica 14. Comparativa mezcla 5 con experimentos de Burke et al. [21].	46
Gráfica 15. Comparativa mezcla 6 con experimentos de Burke et al. [21].	46
Gráfica 16. Comparación con tesis de Walker Brian [19] para ϕ 0.5.	47
Gráfica 17. Comparación con tesis de Walker Brian [19] y otros, para ϕ 1.	48
Gráfica 18. Comparación con datos Seery and Bowman [15] a baja presión.	49
Gráfica 19. Comparación con datos Seery and Bowman [15] a alta presión.	49
Gráfica 20. Velocidad laminar en función del tamaño de mallado.	62
Gráfica 21. Estimación del error de velocidad laminar en función del logaritmo del tamaño de mallado.	64
Gráfica 22. Representación logarítmica del error en función del espaciado.	65
Gráfica 23. Representación logarítmica del error en función del espaciado.	65
Gráfica 24. Ajuste de V_L en función del dominio para $\phi=1$.	66
Gráfica 25. Ajuste de V_L en función del dominio para $\phi=0.5$.	67
Gráfica 26. Ajuste de V_L en función del dominio para $\phi=1.5$.	67
Gráfica 27. Ajuste por mínimos cuadrados de la velocidad laminar para $\phi=1$.	73
Gráfica 28. Representación logarítmica del error en función del error real.	74
Gráfica 29. Evolución de las especies mayoritarias en una llama premezclada.	76
Gráfica 30. Evolución de las especies minoritarias en una llama premezclada.	76
Gráfica 31. Evolución de la velocidad y la densidad en una llama premezclada.	76

Gráfica 32. Evolución de la velocidad y la temperatura en una llama premezclada.	76
Gráfica 33. Velocidad laminar para $p = 1 \text{ atm}$	77
Gráfica 34. <i>Velocidad laminar para $p = 2 \text{ atm}$</i>	79
Gráfica 35. Velocidad laminar en función de la temperatura inicial.....	81
Gráfica 36. Velocidad Laminar en función de la presión.....	82

ANEXO III: Lista de Tablas

Tabla 1. Resumen de los mecanismos a simular y sus características.	9
Tabla 2. Resumen de los experimentos precedentes y energías de activación [18].	34
Tabla 3. Composiciones de las mezclas a comparar en porcentaje de volumen molar.....	42
Tabla 4. V_L en función del mallado.	62
Tabla 5. Datos para el ajuste del error en función de dos variables.	64
Tabla 6. V_L en función del dominio para $\phi=1$	66
Tabla 7. V_L en función del dominio para $\phi=0.5$	67
Tabla 8. V_L en función del dominio para $\phi=1.5$	67
Tabla 9. Tiempos aproximados de simulación mediante Cosilab para diferentes mecanismos.	83
Tabla 10. Presupuesto final del proyecto.	87

ANEXO IV: Lista de Ilustraciones

Ilustración 1. Correlación entre el número de reacciones y especies para diferentes mecanismos cinéticos. [6]	9
Ilustración 2. Ejemplo de fichero del mecanismo en formato Chemkin [3].....	13
Ilustración 3. Ejemplo del fichero de propiedades termodinámicas de las especies [3].	14
Ilustración 4. Ejemplo del fichero de propiedades de transporte de las especies [3].	15
Ilustración 5. Comparativa del equilibrio por equilibrio termodinámico y por cinética química.	23
Ilustración 6. Esquema de un RCM (Máquina de compresión rápida) [10].	29
Ilustración 7. Esquema de un tubo de choque [14].	33
Ilustración 8. Estructura de llama premezclada en un mechero Bunsen.....	50
Ilustración 9. Detalle A del frente de llama premezclado.	50
Ilustración 10. Esquema del frente de llama en un quemador Bunsen.	52
Ilustración 11. Esquema de un quemador de llama plana.	52
Ilustración 12. Esquema de llama premezclada gemela en contraflujo	53
Ilustración 13. Esquema de llama premezclada simple en contraflujo.....	53
Ilustración 14. Variación de la medición de la velocidad laminar de la llama de CH ₄ en aire en función del año de publicación de los experimentos [6].	56
Ilustración 15. Perfil de temperatura en Cosilab para problemas de propagación de llama a p= 1 atm.....	60
Ilustración 16. Perfil de temperatura en Cosilab para problemas de propagación de llama a p= 10 atm.....	61